

Rapport du Fuel Research Board pour la période de 1949 à 1950

DEPARTMENT OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH

Traduction résumée par INICHAR

SAMENVATTING

Dit verslag, handelend over de activiteit van de « Fuel Research Board » van 1 April 1949 tot 31 December 1950, is het vervolg op het verslag over de periode 1946-1949 waarvan reeds uittreksels verschenen zijn in dit tijdschrift (1).

Terwijl het eerste verslag de overgang van de oorlogsoepzoekingen naar de eerste reconstructie-problemen behandelde, brengt het huidig werk, waarvan enkele uittreksels in vertaling volgen, het antwoord op zekere der gestelde problemen of vormt ten minste een gevorderd stadium op de weg naar hun oplossing. Het is ook een stap voorwaarts in de richting van de herneming van de publicatie van een jaarlijks verslag volgens de vooroorlogse traditie.

In een eerste deel wordt de bedrijvigheid van de F.R.S. betreffende de valorisatie van de fijnkolen van geringe waarde samengevat. Vervolgens worden de opsporingen over de vergassing in vloeibaar midden en in Vortex-verbrandingskamers beschreven. Een tweede paragraaf betreft de Fischer-Tropsch synthese in vloeibaar midden en in vloeibare fase. De geslaagde opzoekingen over de ijzer- en cobalthoudende catalysatoren worden medegedeeld. Volgen dan enkele beschouwingen over de reductie en de oppervlakte-verschijnselen bij catalysatoren.

Een laatste paragraaf herneemt ten slotte de studie van de verbrandingskamers voor gasturbines; deze studie werd uitgebreid tot het gebruik van turf of semi-coke van ligniet.

RESUME

Ce rapport, qui traite de l'activité du Fuel Research Board entre le premier avril 1949 et le 31 décembre 1950, fait suite à celui dont des extraits ont déjà paru dans cette revue (1) et qui relatait l'activité de la période de 1946 à 1949.

Alors que ce dernier rapport constituait la transition entre les recherches du temps de guerre et les premiers problèmes de reconstruction, le travail actuel, dont la traduction ci-dessous donne quelques extraits, apporte déjà la solution de certains des problèmes posés ou constitue, tout au moins, une étape avancée vers leur solution. C'est un pas en avant vers la reprise de la tradition d'avant-guerre, consistant dans la publication d'un rapport annuel.

Dans une première division, nous résumerons l'activité de la F.R.S. en ce qui concerne la valorisation des fines de charbons de faible valeur. On y décrit la suite des recherches de gazéification par les techniques en lit fluide et en chambres de combustion Vortex. Un second paragraphe traite de la synthèse Fischer-Tropsch en lit fluide et en phase liquide; on relate, en particulier, l'aboutissement des recherches sur les catalyseurs au fer et au cobalt. Suivent alors quelques considérations sur la réduction et les phénomènes de surface intéressant les catalyseurs. Un dernier paragraphe reprend enfin l'étude des chambres de combustion pour turbines à gaz; ce travail de recherches a été étendu à la tourbe et au semi-coke de lignite.

I. — GAZEIFICATION DU CHARBON.

Comme le fait remarquer le précédent rapport du Fuel Research Board (1), des recherches expérimentales ont été entreprises pour développer les procédés de gazéification utilisant une gamme de combustibles beaucoup plus étendue que celle des méthodes classiques.

Quoique ces techniques ne soient pas nécessairement limitées aux charbons de faible valeur, la production annuelle de ces derniers, qui comporte des dizaines de millions de tonnes, justifie l'importance attachée au développement des méthodes de gazéification qui leur sont appropriées.

Puisque les installations classiques de carbonisation et de gazéification ne sont conçues que pour des combustibles de première qualité (par exemple : charbon gras, coke classé, anthracite ou charbon maigre), l'importance d'un procédé de gazéification, utilisant des fines de moindre qualité et à haut pourcentage de cendres, est considérable et augmentera encore probablement dans la mesure où les réserves de combustibles, actuellement utilisées pour la gazéification, s'épuiseront.

De tels procédés pourraient convenir pour la production, soit de gaz de ville à usage domestique et industriel, soit d'hydrogène et de gaz de synthèse pour la fabrication d'huiles hydrocarbonées, de méthane et d'ammoniaque, soit encore pour le chauffage des cornues et fours utilisés dans la carbonisation du charbon et les industries métallurgiques ou autres.

Le présent travail a pour buts immédiats l'obtention de gaz à partir de poussier de coke et la fabrication de gaz à l'eau et de gaz de synthèse à partir de charbons maigres en grains de petites dimensions. Comme ces combustibles sont de fine granulométrie, on a spécialement étudié les techniques en « lit fluide » et en suspension.

Des essais ont également été entrepris par la Fuel Research Station dans le but de déterminer les facteurs influençant le pouvoir calorifique du gaz obtenu lors de la gazéification souterraine du charbon, pour autant que ces essais à petite échelle aient une signification; il est, en effet, reconnu que ce problème est un de ceux qui ne peuvent être étudiés efficacement que par des essais à l'échelle industrielle. Dans ce domaine, la Station s'efforce de maintenir un contact étroit avec le Ministry of Fuel and Power afin de suivre les essais que ce dernier entreprend actuellement; il en est de même en ce qui concerne les recherches faites aux États-Unis et en Belgique.

A. Gazéification en lit fluide.

a) Production de gaz à partir de poussier de coke.

Comme il est dit dans le rapport précédent, des essais préliminaires ont montré que la gazéifica-

tion en lit fluide, de coke en grains supérieurs à 1/8 de pouce (≈ 3 mm), donne un gaz de pouvoir calorifique peu élevé, lorsque la température du lit est inférieure à 1.000° C. Pour obtenir un meilleur résultat, il y a lieu de travailler à des températures supérieures, mais au-dessus de 1.000° C interviennent des phénomènes d'agglutination et de fusion des cendres, incompatibles avec le travail en lit fluide. Il semble cependant possible qu'en opérant aux environs de 1.500° C, température à laquelle les cendres sont entièrement fondues, un phénomène de ségrégation du combustible solide et des cendres liquéfiées permette d'éliminer celles-ci sous forme de scories.

Dans ce but, des essais ont été entrepris dans une chambre de 2 pieds (≈ 60 cm) de diamètre, tapissée de réfractaires, alimentée à raison d'environ 50 livres (≈ 23 kg) à l'heure de coke en grains inférieurs à 1/8 de pouce (≈ 3 mm). La masse est fluidisée par un débit d'air de 3.000 à 5.000 pieds-cube (de 85 à 140 m³) à l'heure. Dans ces essais, l'air soufflé est enrichi par de l'oxygène. Il est prévu un système d'écoulement de la scorie liquide à la base de la chambre.

Lorsque l'épaisseur du lit dépasse 2 pieds (≈ 60 cm), il est difficile, à cette échelle, d'atteindre des températures suffisamment élevées pour fondre complètement les cendres. On peut éventuellement atteindre 1.600° C par préchauffage jusqu'à 1.200° C environ de l'air soufflé, en brûlant dans la soufflerie un mélange de gaz et d'oxygène, avant d'introduire l'air dans la chambre. La cendre coulerait alors librement et pourrait être recueillie à la base de la chambre; on obtiendrait ainsi un gaz de pouvoir calorifique d'environ 100 British Thermal Units par pied-cube (≈ 1.000 kcal/Nm³). Malheureusement, la ségrégation du combustible et de la scorie ne se produit pas, ce qui provoque l'agglutination des grains, empêchant l'établissement de bonnes conditions pour le travail en lit fluide. On en a donc conclu que la technique du lit fluide ne convient pas pour la production de gaz dans le cas de scorification.

On a alors orienté les recherches vers la gazéification à une température approximativement semblable dans des chambres du type Vortex et à cyclone que l'on décrira plus loin.

b) Production de gaz à l'eau à partir de charbon et de coke en grains de petites dimensions.

La gazéification d'une gamme de combustibles passant à travers le tamis 36 B S Test, a été étudiée avec un appareillage de laboratoire, à des températures allant jusqu'à 1.000° C. On a utilisé des lits fluides d'environ 2 pouces (5 cm) de diamètre et d'épaisseur atteignant 2 pieds (≈ 60 cm). Des essais de gazéification ont été faits en utilisant de l'air, du CO₂ et de la vapeur d'eau.

La figure 1 représente schématiquement l'appareillage.

Comme prévu dans des publications antérieures, les essais ont montré que le rendement de la gazéification par la vapeur, en lit fluide et dans la zone des 900° C, est suffisamment élevé pour fournir

(1) Voir « Annales des Mines », mai 1952 - « Rapport du Fuel Research Board pour la période de 1946 à 1949 ».

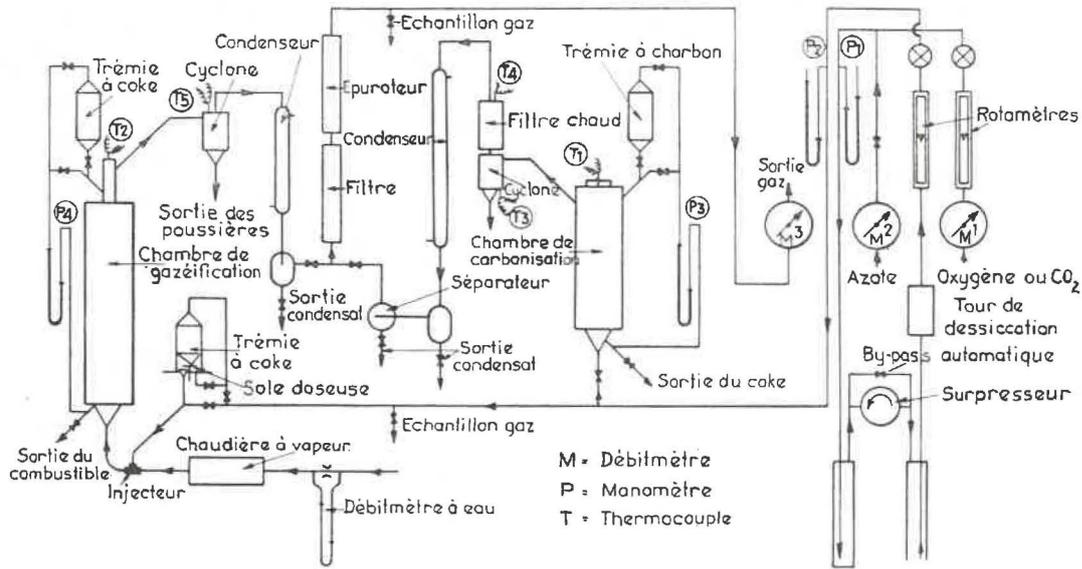


Fig. 1. — Schéma de l'installation de laboratoire pour carbonisation et gazéification du charbon par la technique en lit fluide.

une base satisfaisante à un procédé à grande échelle, pourvu que le combustible utilisé soit suffisamment réactif.

La réaction vapeur-carbone étant endothermique, une source de chaleur est nécessaire pour permettre une opération continue. Ce sont les très hauts coefficients de transmission de chaleur obtenus par la technique en lit fluide, qui permettent de situer cette source de chaleur à l'extérieur de la chambre de gazéification. C'est à la suite de cela qu'un

procédé de gazéification a été conçu, qui utilise une chambre de réaction cylindrique, chauffée extérieurement par un lit de combustible fluidisé par l'air fourni par sa combustion.

On a construit sur ces données un générateur de gaz à l'eau à petite échelle, représenté schématiquement à la figure 2. Il consiste en une chambre de gazéification de 9 pouces (≈ 23 cm) de diamètre et de 12 pieds (3,70 m) de hauteur, où du combustible de calibre inférieur à 1/16 de pouce

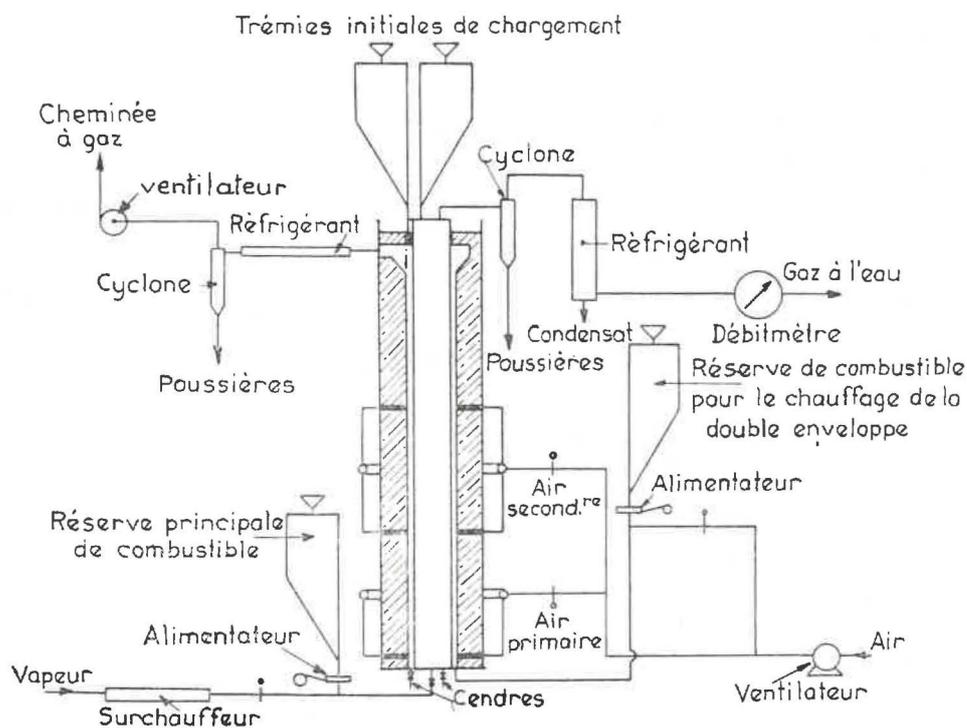


Fig. 2. — Générateur expérimental à lit fluide pour la production de gaz à l'eau.

($\approx 1,6$ mm) est fluidisé par un courant de vapeur le traversant de bas en haut, à une vitesse linéaire d'environ 3 pieds/seconde (≈ 90 cm/sec).

On a l'intention d'utiliser plus tard de l'acier réfractaire pour la construction de la chambre qui, pour les essais préliminaires, est construite en fonte.

Transmise par conductivité à travers les parois de la chambre, la chaleur nécessaire pour la production du gaz à l'eau est fournie par la combustion dans un espace annulaire entourant la chambre d'un combustible identique, maintenu en masse fluide par l'air nécessaire à sa combustion.

La consommation en combustible pour chaque lit fluide est d'environ 15 livres à l'heure (≈ 7 kilos/heure); 50 livres à l'heure (22,5 kg) de vapeur sont injectées dans la couche centrale de combustible et 2.500 pieds-cube (≈ 71 m³) d'air dans le cylindre extérieur.

D'après les données existantes sur la transmission de la chaleur, la température de 900° C, nécessaire pour le courant de vapeur, peut être atteinte lorsque l'espace annulaire est à 1.100° C et que le métal de la paroi est à environ 950° C. La figure 3 donne une vue générale de l'installation.

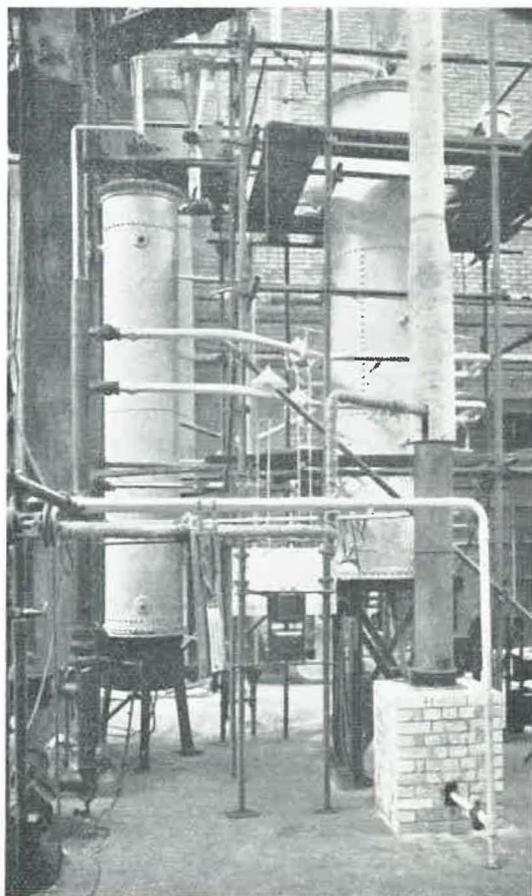


Fig. 3. — Générateur expérimental à lit fluide pour la production de gaz à l'eau.

B. Gazéification par générateur Vortex et Cyclone.

Un générateur Vortex a été conçu pour la production de gaz, avec formation de scories, à partir d'un combustible solide finement divisé. Une chambre d'un type analogue pourrait être aussi utilisée pour l'obtention de gaz à l'eau par injection d'oxygène et de vapeur.

Les plans prévoient des températures de travail entre 1.500° et 1.700° C, de telle sorte que la scorie formée soit suffisamment fluide pour s'écouler librement et être séparée du gaz par centrifugation à la sortie de la chambre. Le but des essais était de comparer les mérites respectifs des deux méthodes de travail : « Vortex-compensé » et Cyclone.

La méthode « Vortex-compensé » utilise un combustible suffisamment divisé pour passer à travers le tamis 200 B S Test. Les grains de combustible parcourent des trajectoires circulaires de rayons tels que la force centrifuge et la force due au freinage de l'air se compensent l'une l'autre.

Dans la méthode « Cyclone », on utilise un combustible à grains notablement plus grands et la gazéification a lieu au contact des parois chargées de scories.

Comme premières données pour l'élaboration d'un tel générateur, on a mesuré les caractéristiques du flux d'air d'un générateur Vortex de 15 pouces (≈ 38 cm) de rayon. Le frottement, la turbulence et des effets de circulation secondaire rendent complexe l'étude d'un tel flux, mais les mesures faites de la vitesse tangentielle de l'air concordent cependant avec une formule théorique, basée sur la conservation du moment angulaire et le frottement le long des parois.

Des essais ont également été entrepris sur des maquettes pour étudier les possibilités d'une séparation effective de la scorie liquide et du gaz à leur orifice commun de sortie, au centre de la base d'une chambre Vortex. Lors de la pulvérisation de liquides de viscosité nettement différente dans la chambre d'une maquette où est entretenu un tourbillon d'air, on a constaté une séparation complète du courant de gaz et des gouttelettes de scorie entraînées.

On en a conclu qu'un générateur Vortex pouvait donner un gaz pratiquement débarrassé des scories.

Les calculs des données thermiques pour la construction d'un tel générateur sont terminés et sa construction est en cours.

C. Gazéification souterraine.

Le rapport relate brièvement la coopération de la Station avec le Ministère des Combustibles et de l'Energie et avec les Etats-Unis. Il signale aussi le travail expérimental effectué par la Station.

II. — HUILES ET DERIVES DU CHARBON.

La Fuel Research Organization s'intéresse non seulement aux combustibles solides, mais aussi aux combustibles liquides et gazeux (soit dérivés directement ou indirectement de sources naturelles, soit obtenus par synthèse) et à tous les sous-produits de

ces combustibles. Toutes les recherches sur les goudrons, huiles et composés chimiques prennent donc une place importante dans le programme des recherches de la Fuel Research Station. L'étude de la synthèse Fischer-Tropsch a été un des principaux sujets traités au cours des dernières années et le restera sans doute encore un certain temps. Vu l'importance croissante des pétroles dans l'économie nationale, il est probable que certaines recherches concernant ceux-ci augmenteront en importance dans le programme de la Station.

A. La synthèse Fischer-Tropsch.

On est arrivé, au cours de la période d'essais que relate ce rapport, aux conclusions des recherches sur la synthèse Fischer-Tropsch avec catalyseur au fer et au cobalt. Les catalyseurs au fer sont moins coûteux, s'adaptent mieux aux conditions de travail et à la nature des produits fabriqués et leur utilisation rend le procédé plus économique. Si l'on désire obtenir comme produits principaux des résines hydrocarbonées pures ou des huiles Diesel de haute qualité, il est alors préférable d'utiliser des catalyseurs au cobalt. Tandis que se poursuivent ces études expérimentales de la synthèse au cobalt et au fer dans des conditions de plus en plus variées, on entreprend des recherches pour développer un procédé mettant en œuvre les catalyseurs au fer en catalyse fluide et en phase liquide. Des études sur les produits de la réaction et sur son mécanisme se poursuivent, en rapport évidemment avec le comportement des deux types de catalyseurs.

L'échelle des travaux sur le procédé Fischer-Tropsch s'est agrandie jusqu'à l'installation d'une usine-pilote capable de produire entre 30 et 50 gallons (de 135 à 225 litres) par jour. Cette installation donnera des renseignements sur les techniques en lit fluide et sur le contrôle des réactions exothermiques. Ces renseignements, tout en étant utiles à la construction d'une usine de synthèse Fischer-Tropsch, pourront également être utilisés dans d'autres domaines.

Au point de vue des possibilités de développement commercial, il est important de se rappeler que ces procédés pourraient être appliqués dans les pays du Commonwealth où certains types de charbons peuvent être obtenus à bas prix.

a) Etude de la synthèse au laboratoire.

On a fait des recherches sur les meilleures conditions d'emploi du catalyseur standard au cobalt, thorium, magnesium et kieselguhr.

Il est intéressant d'observer que l'emploi, sous une pression de 10 atm, de gaz à l'eau ($H_2/CO = 1/1$), au lieu de gaz de synthèse normal ($H_2/CO = 2/1$), permet d'obtenir 80 g d'hydrocarbures liquides et solides par m^3 de gaz à l'eau, à une température atteignant $250^\circ C$. On obtient ce résultat en utilisant à l'heure un volume de gaz à l'eau frais, égal à 420 fois celui du catalyseur, volume

que l'on mélange à deux fois et demi autant de gaz résiduel :

$$\left(\frac{\text{Vol. gaz frais}}{\text{Vol. gaz remis en circuit}} = \frac{1}{2,5} \right)$$

avant de le faire passer sur le catalyseur.

Le catalyseur au fer, qui donne en général le meilleur résultat, est préparé à partir de battitures de laminaires d'aciéries. Les battitures sont imprégnées de carbonates de potasse de telle sorte que le rapport en poids Fe/K_2O soit compris entre 100/1,5 et 100/1. Le mélange est alors chauffé dans un moufle pendant deux heures entre 1.000 et $1.100^\circ C$ et réduit dans l'hydrogène pur pendant 24 heures à $450^\circ C$. L'influence des variations dans la composition de ce type de catalyseur a été étudiée par des essais en lit fixe, conduits sous conditions standard. Le remplacement des battitures par du fer magnétique norvégien ne change en rien l'activité du catalyseur, mais l'emploi de cendres de pyrite, de sidérose (comme celle mise en œuvre dans la fabrication de l'hydrogène) ou de rouge anglais (Fe_2O_3), donne un catalyseur de moindre valeur. Le catalyseur fait de battitures non imprégnées de carbonate de potasse n'a qu'une faible activité catalytique, mais une imprégnation donnant un rapport Fe/K_2O de 100/0,3 est suffisante pour atteindre l'activité maximum, tandis que des additions supplémentaires de carbonate ($Fe/K_2O = 100/4$) sont sans effet notable sur l'activité. Les proportions d'oléfines et d'alcool sont aussi sensiblement augmentées par l'addition au fer de 0,3 % d'alcali calculé comme K_2O ; ici aussi, des additions supplémentaires sont sans effet. L'alcali ajouté peut être presque complètement éliminé du catalyseur par extraction à l'eau après le traitement thermique.

On peut remplacer avec succès le carbonate par du nitrate de potasse; le silicate donne un catalyseur inerte tandis que le borate est nettement plus actif. Les catalyseurs au borate donnent un fort rendement en cires et sont ainsi inutilisables dans la synthèse en lit fluide. L'emploi de carbonate de soude à la place du carbonate de potasse donne un catalyseur moins actif.

On a constaté que l'activité du catalyseur était relativement peu influencée par les variations des conditions de réduction. Si, au lieu de la réduction par l'hydrogène, on chauffe le catalyseur à 250° dans du gaz de synthèse et sous pression atmosphérique, on obtient un catalyseur moins actif d'environ 20 % que le catalyseur habituellement utilisé et qui donne des produits de synthèse contenant une notable proportion de cires.

b) Le procédé de catalyse fluide.

On a entrepris également des recherches expérimentales avec un catalyseur au fer, sous pression de 20 atmosphères, entre 300 et $320^\circ C$, dans un réacteur à lit fluide de 1 pouce sur 10 pieds ($2,5\text{ cm} \times 305\text{ cm}$). Les dimensions des grains du catalyseur sont délimitées par les largeurs de mailles des tamis 72 et 170 B. S. Test. Dans les essais avec cet appareillage, la production de CO_2 est supprimée. La vitesse linéaire du gaz nécessaire

pour la fluidisation du lit est obtenue en recyclant de 5 à 10 volumes de gaz résiduel pour 1 volume de gaz de synthèse frais.

Dans les neuf premiers essais, le gaz résiduel refroidi était détendu à la pression atmosphérique, les hydrocarbures de C_3 à C_6 étaient retenus sur du charbon actif et on recomprimait enfin à 20 atmosphères, avec du gaz de synthèse frais, le volume nécessaire de ce gaz appauvri. Cette façon de procéder fut modifiée récemment par l'utilisation d'une pompe à diaphragme qui recycle sous la pression de travail le gaz refroidi, mais non débarrassé des hydrocarbures. Cette manière de faire a, en pratique, augmenté le rendement en hydrocarbures C_5 et supérieurs, aux dépens des composés de C_2 à C_4 . Ce résultat favorable a cependant été accompagné d'une formation plus importante de carbone libre et de méthane et d'une diminution dans le degré de non-saturation des produits obtenus. Pour chacun de ces procédés, l'emploi d'un catalyseur fondu pour synthèse de l'ammoniaque a donné moins d'hydrocarbures liquides et de composés oxygénés solubles dans l'eau et un meilleur rendement en méthane que le catalyseur à battitures de laminoir.

La formation de carbone au cours de la synthèse provoque une désintégration des grains de catalyseur; de ce fait, la densité du lit fluide diminue et son volume a une trop forte tendance à augmenter.

Ainsi, sur 40 jours d'essai, un volume initial de 400 ml de catalyseur de synthèse d'ammoniaque est passé à 10.000 ml et la plus grande partie de ce catalyseur a été entraînée hors du réacteur par le gaz sortant, sous forme de fine poussière contenant 65 % en poids de carbone. On a cependant constaté que, du fait de sa « dilution » par le carbone, l'activité du catalyseur augmente, ce qui tend à compenser les pertes hors du réacteur. Le catalyseur « dilué » par le carbone produit moins de méthane et de carbone et les rendements en hydrocarbures liquides sont meilleurs qu'avec du catalyseur frais.

Les résultats les meilleurs à tous points de vue ont été obtenus avec du catalyseur à battitures, dilué et dilaté par la formation de carbone de telle sorte qu'il ne contenait plus que 200 g de fer au litre (à comparer avec les 1.800 g/litre du catalyseur fraîchement réduit).

Un réacteur à lit fluide de 1/2 pouce \times 8 pieds (1,25 cm \times 244 cm) a été construit pour expérimenter les catalyseurs et rechercher les effets des modifications des variables expérimentales. Des essais satisfaisants ont été menés à bien avec ce réacteur.

On a utilisé de nombreuses maquettes en verre pour étudier le mécanisme de la fluidisation du catalyseur dans les différentes étapes de sa désintégration par la formation de carbone. On a constaté, par exemple, que des grilles placées à intervalles réguliers au travers des réacteurs pour obtenir une fluidisation uniforme, provoquaient une ségrégation marquée du catalyseur en zones de densité décroissante (à pourcentage de carbone croissant) depuis la base jusqu'au sommet du lit.

c) Le procédé en phase liquide (slurry).

A la suite des premiers essais de catalyseurs au fer en phase liquide, on a été amené à allonger jusqu'à 4 pieds le réacteur de 2 pouces de diamètre et de prévoir un système de réintroduction des huiles lourdes condensées (pour compenser les pertes par volatilisation) et un dispositif d'élimination du milieu liquide dépourvu de catalyseur. La photo de la figure 4 représente le réacteur après modification et son appareillage auxiliaire. Ces modifications ont permis de faire des essais à des profondeurs et à des concentrations différentes du mélange liquide et de maintenir constantes ces variables au cours de chaque essai.

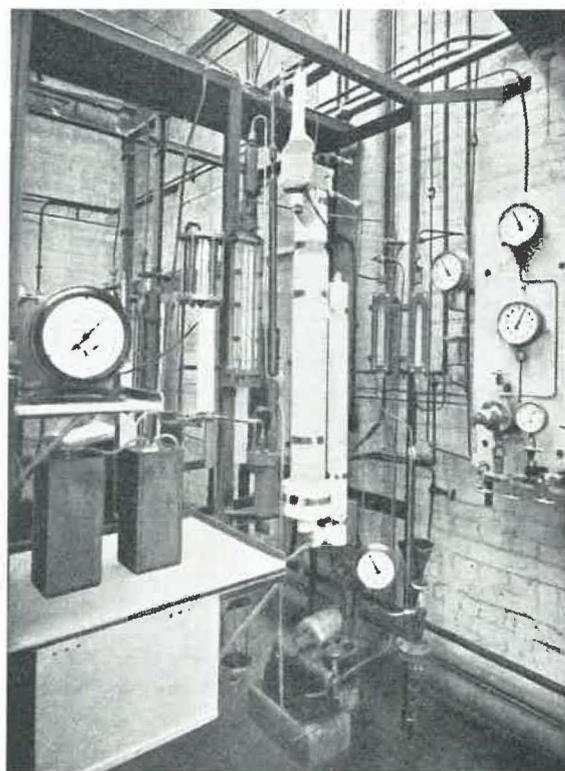


Fig. 4. — Installation expérimentale de synthèse Fischer-Tropsch en phase liquide.

Ceux-ci ont été conduits à 265° C, sous 20 atm., avec une suspension dans de la cire fondue d'une poudre fine de catalyseur à synthèse d'ammoniaque, réduit. Le gaz de synthèse utilisé contenait de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans le rapport 2/1.

Les résultats ont montré que, toute autre variable étant maintenue constante, la profondeur du liquide catalyseur que le gaz traverse n'a guère d'influence. La proportion de gaz qui réagit et les quantités de produits obtenus semblent dépendre plus du volume de gaz traversant le volume unitaire de liquide catalyseur que du volume du catalyseur lui-même.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange liquide contenant au litre environ 300 g de catalyseur réduit. Les résultats obtenus avec des

mélanges de catalyseur dans l'huile sont, dans beaucoup de cas, analogues à ceux obtenus par catalyse fluide avec dilution par le carbone.

On est arrivé à la conclusion que la quantité maximum de gaz correspondant à une conversion satisfaisante était de l'ordre de 500 volumes de gaz frais à l'heure pour un volume de mélange catalyseur, à condition d'utiliser pour celui-ci la concentration la plus favorable.

Toutes autres conditions égales (température, rapport gaz/catalyseur, ...), la production de méthane est plus faible dans les essais de catalyse en milieu liquide que dans les procédés par lit fixe ou fluidisé et le rendement en hydrocarbures liquides et solides est égal ou un peu plus élevé. Des essais avec catalyseurs en suspension dans l'huile ont été faits dans un appareil de 2 pouces \times 8 pieds, avec une suspension de battitures de lami noir dans de l'huile Diesel. On a trouvé qu'un débit de gaz de 2 pieds-cube à l'heure était suffisant pour obtenir une suspension uniforme du catalyseur de 20 pouces de profondeur. Pour des profondeurs supérieures, l'uniformité de la suspension décroît avec l'augmentation de la profondeur et n'est pas améliorée par une augmentation de volume gazeux atteignant 20 pieds-cube à l'heure. Une augmentation de la concentration de la suspension de l'ordre de 500 à 1.400 g au litre améliore notablement son uniformité.

d) Etude des produits de la réaction.

Les gaz quittant le catalyseur donnent par condensation, des produits de synthèse, qui se séparent en deux couches : une aqueuse et une non-aqueuse. La couche aqueuse contient une proportion considérable de substances organiques neutres, surtout des alcools, particulièrement lors de l'emploi de catalyseurs au fer.

Le mode opératoire suivant a été adopté pour la détermination des alcools, avec de bons résultats : un échantillon de 100 ml de produits aqueux est saturé par du carbonate de potasse, puis épuisé à l'éther. Ce dernier est éliminé par une distillation fractionnée très précise. Les proportions des différents alcools présents sont déterminées par distillation du résidu avec un excès de toluène, ce qui donne des mélanges azéotropiques bien définis avec l'éthanol, le n-propanol et le n-butanol.

On a également développé une « semi-microméthode » pour la détermination du nombre de radicaux hydroxyles des fractions très volatiles (température d'ébullition $< 85^\circ \text{C}$). Une prise de 0,1 g environ est traitée à 100°C , dans un tube de verre scellé, par de l'anhydride acétique et de la pyridine; l'excès d'anhydride est déterminé par titration avec une solution alcaline de titre connu.

Dans des conditions normales, la synthèse avec catalyseur au cobalt donne, sous 10 atm, un produit qui, compte non tenu de l'eau et du CO_2 , contient 98 % d'hydrocarbures. On a cependant montré que, si la synthèse est conduite à une température plus basse que la normale, on obtient une importante proportion d'alcools. On a conduit un essai spécial dans le but d'obtenir une masse suffisante de pro-

duits de synthèse à haute teneur en alcools, pour permettre ainsi une étude détaillée. L'essai s'est prolongé pendant 5 jours dans l'installation semi-industrielle à moyenne pression, avec un catalyseur standard au cobalt, à des températures entre 160 et 170°C .

Les alcools de la couche aqueuse neutralisée ont été concentrés par distillation, isolés du distillat par extraction et séparés par distillation fractionnée. On a prouvé que les alcools primaires normaux de C_2 à C_5 étaient les principaux constituants avec de petites quantités de méthanol et d'acétone. La fraction non-aqueuse (point d'ébullition final = 300°C) a été distillée dans une colonne de fractionnement suffisamment efficace pour séparer des mélanges azéotropiques à points d'ébullition rapprochés, formés par les alcools normaux primaires avec les paraffines et les oléfines normales. Les alcools étaient isolés de ces fractions sous forme de leurs phtalates acides, benzoates et phényl-uréthanes; l'éthanol, les n-propanols, n-butanols, n-hexanols, n-octanols et n-décanols étaient identifiés. On n'a pas obtenu de certitudes au sujet de la présence d'alcools autres que ceux du type primaire, à chaîne rectiligne.

La quantité totale d'alcools était de 41 % en poids des produits organiques recueillis (huile, alcools et matières organiques dans l'eau). La figure 5 représente la quantité de chaque alcool en fonction de sa longueur de chaîne; à chaque nombre de carbone correspond un pourcentage en poids.

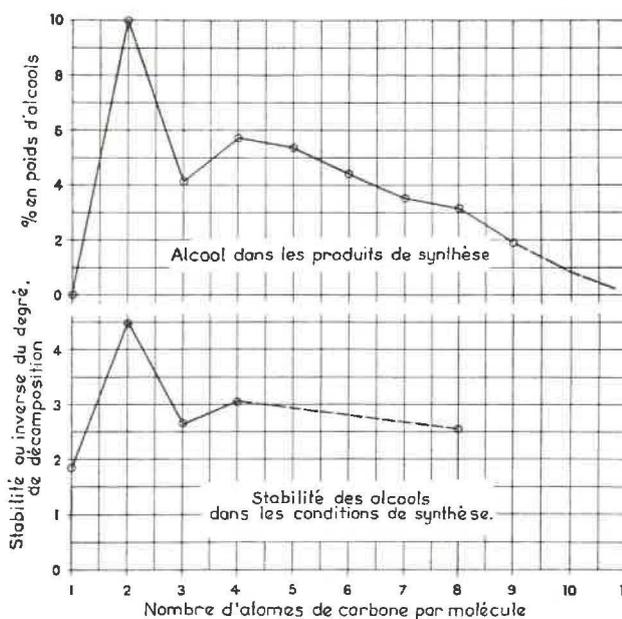


Fig. 5. — Synthèse Fischer-Tropsch : variation du rendement et stabilité des alcools par rapport à la longueur de la chaîne.

On a recherché les effets des conditions de réaction sur la proportion d'alcools obtenue; on a constaté que la température et la pression jouaient un rôle prédominant; la proportion d'alcools s'accroît avec l'abaissement de la température de réaction et l'augmentation de la pression. Un accrois-

sement du débit relatif des gaz et une diminution du rapport H_2/CO favorisent tous deux la production d'alcools. Un catalyseur au cobalt dépourvu des oxydes promoteurs habituels donne un rendement plus faible en alcools, mais une addition d'alcali l'augmente; cette dernière propriété est bien connue pour les catalyseurs au fer.

e) Mécanisme de la réaction.

Les observations ci-dessus sur la présence d'alcools dans les produits de la réaction ont leur importance dans l'étude du mécanisme de la synthèse. Dans le but de savoir s'il y a un rapport quelconque entre la présence de ces alcools dans les composés et leur stabilité dans les conditions habituelles de la synthèse, on a étudié les réactions des alcools purs en présence du catalyseur standard au cobalt.

La figure 5 montre les variations de la stabilité des alcools normaux d'une série croissante d'homologues à 150° C. en présence d'hydrogène sous pression atmosphérique, par une courbe représentant en fonction de la longueur de chaîne l'inverse de la quantité d'alcool réagissant par heure avec 100 ml de catalyseur. Le fait que cette courbe et celle de la distribution des alcools dans les produits de synthèse ont la même allure, laisse supposer que le pourcentage de chacun des alcools obtenus est en relation directe avec sa stabilité dans les conditions de synthèse. On a constaté qu'en général, les conditions provoquant une inhibition de la décomposition des alcools normaux primaires sont les mêmes que celles augmentant le rendement en produits de synthèse riches en alcools. Quoique ces observations concordent avec la théorie faisant des alcools les précurseurs des hydrocarbures normaux, la forme de la courbe de distribution des alcools contraste avec celle des hydrocarbures dans les produits de synthèse. Cette dernière a un maximum en C_1 et C_5 et un minimum en C_2 ; ceci pourrait être interprété en sens contraire.

Des essais ultérieurs visant à déterminer plus clairement le rôle des alcools dans le mécanisme de la réaction sont actuellement en cours.

f) L'usine-pilote.

L'usine sera équipée pour produire 2.000 pieds-cube/heure de gaz de synthèse (obtenu, au début, par des méthodes classiques), débarrassé des composés sulfurés et comprimé à plus de 50 atm; on a prévu également une installation de récupération et de traitement des produits liquides et gazeux, correspondant à 30 à 50 gallons d'huile par jour. On utilisera deux types de cuve de réaction, chacune étant capable de traiter l'ensemble du gaz, l'une par la technique de catalyse fluide, l'autre par la méthode en phase liquide. Actuellement, la première des deux techniques semble être la plus économique pour la synthèse du pétrole, mais il reste à prouver qu'il en est ainsi dans toutes les conditions. Il est probable que les deux types de procédés sont indispensables pour obtenir la gamme complète des produits techniquement valorisables.

Un bâtiment approprié a été transformé et renouvelé pour abriter les installations, et l'armature métallique nécessaire a été dressée. La plupart des appareillages auxiliaires, tels que : installation d'extraction des composés sulfurés du gaz, gazomètres, compresseurs, pompes de recyclage, ont été montés et des progrès satisfaisants ont été accomplis dans l'installation des instruments de mesure et de contrôle, des diverses soupapes et conduites. Les plans d'un réacteur à catalyse fluide de 8 pouces de diamètre et d'un échangeur de chaleur ont été établis et leur construction a été confiée à des firmes soumissionnaires.

III. — ETUDES PHYSICO-CHIMIQUES DES PROBLEMES D'UTILISATION DES COMBUSTIBLES.

On s'intéresse actuellement de plus en plus à l'utilisation d'appareils basés sur des techniques physiques ou physico-chimiques pour résoudre les problèmes posés par la technologie des combustibles. Au cours de la période 49-50, la Section de la Fuel Research Station équipée d'installations spectrographiques à rayons-X ou autres, a été réorganisée et agrandie et un spectromètre à rayons infra-rouges a été installé. On a continué l'étude des techniques de distillations. Une section spéciale a été également créée pour étudier sur les catalyseurs les aspects les plus importants des phénomènes de surface, en particulier l'adsorption, dans le but de pénétrer le mécanisme des réactions catalytiques qui interviennent pour une si grande part dans l'hydrogénation et la synthèse des hydrocarbures. La méthode de Brunauer, Emmett et Teller, déterminant la surface réelle des poudres par adsorption d'azote à basse température, a été appliquée à toute une série de problèmes et un type amélioré d'appareil a été construit et est actuellement en service.

a) Réduction et agglutination des catalyseurs.

On sait que, lorsqu'un catalyseur métallique est préparé à partir d'oxydes réduits ou autres composés métalliques, des conditions spéciales de réduction sont souvent nécessaires pour lui assurer une activité suffisante. On estimait, sans en être certain, qu'elles étaient nécessaires pour éviter des agglutinations dans le catalyseur. Des expériences ont été faites dans lesquelles un catalyseur standard (cobalt, thorium, magnésium, kieselguhr) pour synthèse Fischer-Tropsch, a été traité à l'hydrogène sous diverses conditions et la proportion de cobalt réduit à l'état métallique, de même que la grandeur de la surface réelle, ont été déterminées.

On a constaté que les effets nuisibles de la réduction par l'hydrogène humide étaient uniquement dus à l'insuffisance de la réduction et non pas à la présence d'agglomérations. Par l'emploi d'hydrogène sec, le degré de réduction augmente sensiblement avec une élévation de température, mais le pourcentage de catalyseur aggloméré augmente également; il en résulte que la surface libre du cobalt réduit, par

unité de poids de catalyseur, passe par un maximum pour une température de réduction d'environ 400° C, que l'on sait être la température donnant le catalyseur le plus actif.

On a alors réalisé toute une série de préparations cobalt-kieselguhr, dans laquelle on favorisait de plus en plus la réaction de l'hydroxyde de cobalt ou du carbonate, avec le kieselguhr. La série débutait sans doute avec une simple absorption physique de l'hydroxyde ou du carbonate par le kieselguhr, continuait par une absorption chimique pour se terminer par la formation d'un véritable hydrosilicate de cobalt. Les difficultés de réduction du catalyseur augmentent notablement au fur et à mesure que l'on avance dans la série de préparation, mais des essais d'agglomération ont montré que l'absorption chimique ou la formation superficielle d'un hydrosilicate empêchaient dans une large mesure la formation de concrétions dans le catalyseur. On a également démontré qu'il se formait réellement un hydrosilicate en faisant réapparaître le kieselguhr des préparations par dissolution du cobalt dans l'acide; on a alors constaté que la surface extérieure du kieselguhr ainsi récupéré était toujours supérieure à la surface de départ. Cette surface augmente avec une formation croissante d'hydrosilicate.

b) Adsorption de l'hydrogène sur les surfaces des catalyseurs métalliques.

En plus de l'intérêt qu'elle présente pour la théorie même de l'adsorption, la connaissance des isothermes d'adsorption de l'hydrogène par des surfaces métalliques est également importante pour l'étude de nombreux phénomènes superficiels des catalyseurs. Avant toute détermination des propriétés de surface, l'échantillon doit être normalement traité à haute température pour éliminer les traces de gaz adsorbées superficiellement; seulement, les catalyseurs métalliques préparés par réduction d'oxydes, de carbonates ou d'autres composés, ne peuvent être traités à haute température sans détruire par agglomération les propriétés superficielles. Il est alors impossible de discerner ce qu'il reste d'hydrogène adsorbé. Des observations préliminaires ont montré qu'il était possible de déterminer l'hydrogène restant en le faisant réagir avec de l'oxyde de carbone et en mesurant la quantité de méthane formé. Cette méthode est à l'essai en attendant de l'établir sur des bases quantitatives.

IV. — TURBINES A GAZ.

Le succès réservé aux turbines à gaz d'huile lourde pour des unités industrielles relativement petites a attiré l'attention sur la possibilité d'utiliser, dans les turbines à gaz, un combustible qui, comme le charbon, soit produit dans le pays. Cependant, l'utilisation du charbon, qu'il soit en grain ou pulvérisé, fait naître de plus grandes difficultés que l'emploi d'huile lourde. Parmi celles-ci citons : l'alimentation sous pression en combustible, la construction du brûleur et de la chambre de combustion et, dans le cas d'unités à cycle ouvert, la

purification des gaz avant leur entrée dans la turbine.

La Fuel Research Station a spécialement concentré ses recherches sur le développement de chambres pour la combustion du charbon, dont elle a construit deux types différents : une chambre de combustion Vortex et une chambre de combustion à passage direct, chacune capable de brûler 500 livres anglaises à l'heure (225 kg) de charbon pulvérisé, sous pression atmosphérique.

Le même type de chambre travaillant sous une pression de 4 atmosphères pourrait brûler 2.000 livres anglaises à l'heure (900 kg), ce qui correspond à une turbine de 2.000 HP environ. Une troisième chambre de combustion du type cyclone, prévue pour du combustible en grains, a été construite par la « British Coal Utilisation Research Association » pour la Fuel Research Station. Les deux premières chambres utilisant du combustible pulvérisé opèrent « à sec », c'est-à-dire que les cendres quittent la chambre sans avoir été fondues, mais par contre dans la troisième, une grande partie des cendres est fondue et quitte l'appareil à l'état liquide.

Le Ministry of Fuel and Power et différentes firmes industrielles, travaillant sous contrat avec lui, collaborent étroitement dans les recherches sur l'emploi de combustibles solides pour les turbines à gaz. Des renseignements sont échangés sur la construction des chambres de combustion et sur certains problèmes connexes tels que le broyage et l'alimentation en combustible.

Des accords ont été conclus pour achever à la Fuel Research Station les recherches expérimentales entreprises par certaines firmes. Ceci comprend entre autres des essais de combustible dans les chambres de combustion et l'examen de l'influence des poussières emportées par le gaz de combustion sur les performances de l'échangeur de chaleur. Enfin, une étude a déjà été faite sur la combustion de la tourbe dans les chambres à passage direct.

En plus de ces travaux sur l'emploi du charbon pour les turbines à gaz, la Fuel Research Station participe aussi à des recherches sur l'encrassement des pales de turbine par les dépôts provenant de la combustion des huiles lourdes.

a) La chambre Vortex pour combustion du charbon.

La chambre Vortex décrite dans le rapport précédent se compose d'un cylindre aplati, à axe vertical. Les parois supérieures et inférieures sont en acier de haute résistance à la chaleur et la paroi latérale est en briques réfractaires.

La majeure partie de l'air nécessaire à la combustion entre tangentiellement dans la chambre par des ajutages régulièrement répartis dans la paroi cylindrique; les produits de la combustion décrivent une trajectoire circulaire se terminant au centre de la chambre, avant d'être évacués par une ouverture centrale de la paroi du fond. Le charbon pulvérisé est soufflé avec l'air primaire par six ajutages de la paroi supérieure. On a adopté des dimensions telles que la force centrifuge compense

l'entraînement par l'air injecté des particules de charbon vers le centre de l'appareil; c'est ainsi que les particules restent suspendues dans la chambre jusqu'à combustion. La vitesse du déplacement relatif de l'air par rapport aux grains de charbon est très élevée et la quantité de chaleur libérée par pied-cube d'espace de combustion est de loin plus importante que dans un foyer ordinaire.

Des mesures préliminaires de la distribution de la vitesse ont été faites, à la température de l'ambiance, dans la chambre de combustion, dans les chambres de refroidissement à air des parois supérieures et inférieures et dans les six ajutages d'injection d'air primaire. On a relevé partout une distribution suffisamment uniforme et la relation entre la vitesse périphérique de l'air dans la chambre et le rayon de la trajectoire correspond à la valeur théorique trouvée lors des calculs d'établissement.

Lorsque la combustion du charbon se produit dès l'entrée de la chambre, il y a tendance au surchauffage de la partie centrale et périphérique de la paroi supérieure; on constate également l'apparition de dépôts sur les parois quand l'alimentation en charbon dépasse 170 livres anglaises à l'heure. Dans le but de remédier à ces inconvénients, différentes modifications ont été apportées aux méthodes d'introduction de l'air primaire, secondaire et de refroidissement; dès lors, il est maintenant possible de traiter 500 livres anglaises de charbon à l'heure, avec une tendance à la surchauffe limitée à une zone circulaire de 6 inches de diamètre au centre de la paroi du sommet et en évitant la formation de dépôts.

Compte tenu de l'expérience acquise, la partie supérieure de la chambre a été reconstruite avec un assemblage simplifié des ajutages d'air primaire et un dispositif pour un meilleur contrôle de la température à la paroi supérieure de la chambre.

On cherche à améliorer la souplesse de l'appareil et à rendre la combustion plus complète. Actuellement, il n'est pas possible de faire passer un excès d'air appréciable à travers la chambre de

combustion; on ne peut donc ajouter que peu d'air de dilution aux produits de la combustion avant qu'ils ne quittent la chambre. On espère faire varier plus tard la quantité d'air dans une plus large mesure et accroître ainsi la souplesse.

Une photographie de la chambre Vortex, prise lors des essais avec 350 livres anglaises de charbon à l'heure, est reproduite à la figure 6.

En ce qui concerne l'achèvement de la combustion, lorsqu'on utilise du charbon à environ 8 % de cendres, la quantité de charbon dans les poussières quittant la chambre est à peu près de 50 %, ce qui correspond à une combustion de 92 %. En même temps qu'elle permettrait une meilleure utilisation du combustible, la diminution du pourcentage de charbon dans les poussières quittant la chambre réduirait les risques de surchauffe des séparateurs de poussières qui seront utilisés dans l'installation définitive. Quelques essais ont été entrepris avec une petite chambre de combustion auxiliaire, en série avec la chambre principale, dans le but d'achever la combustion, mais jusqu'à présent, on n'a obtenu qu'une amélioration minime.

Des observations, faites lors d'essais au cours desquels on faisait varier le nombre et les dimensions des ajutages à air secondaire, ont montré que la forme de ceux-ci influençait l'allure de la flamme dans la chambre. Une maquette de chambre d'essai en vraie grandeur a alors été construite pour étudier l'influence de ces variantes sur les trajectoires des courants dans la chambre. Si l'on parvenait à éviter la scorification et la formation de dépôts de cendres, l'emploi de parois en réfractaires améliorerait la combustion et la souplesse de l'installation, en facilitant en outre le refroidissement. Des expériences préliminaires ont été faites, avec des résultats encourageants, pour trouver un procédé permettant de recouvrir les parois d'une fine couche de matériau réfractaire.

b) La chambre de combustion à passage direct.

La chambre de combustion à passage direct (ou tubulaire) qui a été décrite dans le dernier rapport, est constituée par un cylindre vertical, haut de 6 pieds et d'un diamètre intérieur de 2,6 pieds, tapissé intérieurement de réfractaire. On se propose d'utiliser un brûleur, soit FRS « Grid », soit FRS « Multijet », qui existent dans le commerce depuis quelques années pour le chauffage des chaudières Lancashire au charbon pulvérisé. Le brûleur est placé au sommet de la chambre et les produits de la combustion sont soutirés verticalement par le bas, dans un carneau souterrain qui conduit à une cheminée. La chambre est refroidie à l'air et l'on se propose d'insuffler de l'air dans la flamme par deux rangées d'ajutages, situées respectivement à mi-chemin et à la base de la chambre.

Ce type de chambre de combustion libère moins de calories que la chambre Vortex, mais sa forme de construction plus courante pourrait lui donner un développement plus rapide. La construction d'une unité a été menée à bien et, après avoir surmonté différents ennuis mécaniques, on a commencé les premiers essais avec du charbon et de la tourbe.

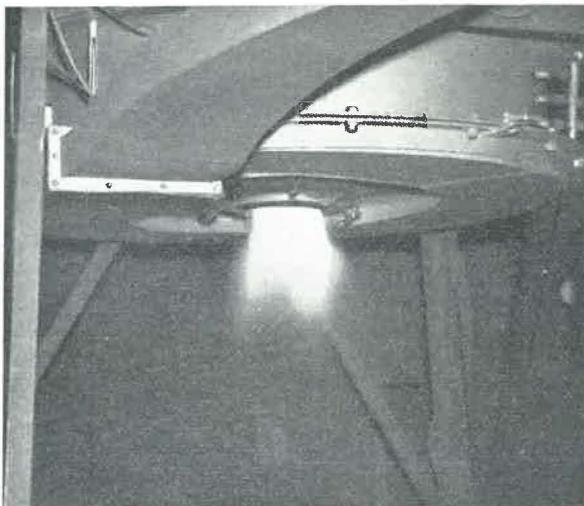


Fig. 6. — Chambre de combustion Vortex à l'essai.

a) Essais au charbon.

Jusqu'à présent, les recherches expérimentales se sont limitées à des essais préliminaires avec des charbons non ou faiblement cokéfiantes et à des charges d'environ 350 livres anglaises à l'heure. On a d'abord utilisé un brûleur Multijet, mais on a constaté que la méthode d'introduction de l'air de refroidissement dans la chambre a un effet nuisible sur l'inflammation. On a obtenu de meilleurs résultats avec un brûleur Grid, mais des dépôts de cendres fondues ont tendance à se former autour des ajutages de la zone centrale et juste au-dessus d'eux. Pour y remédier, on a fait des essais en introduisant de l'air tertiaire à différentes vitesses, avec ou sans turbulence, en répartissant l'air de refroidissement en proportions variables entre les rangées d'ajutages centrales et inférieures et enfin en pratiquant divers rétrécissements dans le bas de la chambre. On n'a cependant pas encore trouvé le moyen d'empêcher les dépôts dans cette partie inférieure.

En vue de recherches dans ce sens, on a décidé de reconstruire le corps principal de la chambre, suivant un plan établi par le « Locomotive Development Committee of Bituminous Coals Research Inc. of America », qui promet de bons résultats. On continuera à utiliser pour la partie supérieure de la chambre un court revêtement réfractaire, semblable à celui utilisé avec succès dans ce pays pour le chauffage des chaudières Lancashire au combustible pulvérisé. Par cette méthode, on espère obtenir, en même temps que la combustion satisfaisante et la souplesse des installations pour chaudière, la disparition relative des dépôts assurée par les Américains.

Enfin, il faut noter que les essais ont montré que, du point de vue souplesse et efficacité, les performances de la chambre de combustion à passage direct surpassent celles du Vortex, la combustion étant ici de l'ordre de 95 %.

b) Essais à la tourbe.

Pour aider une firme dans ses recherches sur l'obtention du gaz de turbine par combustion de tourbe, pour le compte du Ministry of Fuel and

Power, on a fait une série d'essais dans une chambre à passage direct pour déterminer l'influence de la finesse de broyage et du pourcentage d'humidité sur la combustion de la tourbe pulvérisée. On ne peut guère tirer de conclusions certaines de ces essais, la quantité de tourbe préparée dont on disposait étant limitée et son pourcentage de cendre par trop élevé (environ 18 %). Il est certain, cependant, que l'humidité de la tourbe pulvérisée, sa finesse et la température de l'air fourni au brûleur, ont une influence certaine sur la combustion.

Par préchauffage de l'air secondaire et tertiaire à environ 400°, on a obtenu une combustion relativement bonne avec une tourbe contenant 30 % d'eau et d'une granulométrie telle que 50 % de l'ensemble traversaient le tamis 200 B. S. Test; une combustion satisfaisante a aussi été obtenue avec un pourcentage d'humidité de 22,5 % et un passage de 53 % à travers le tamis 200 B.S. Ces résultats donnent une indication sur les conditions limites d'emploi de ce combustible particulier. On espère pouvoir reprendre plus tard des essais de longue durée sur un échantillon plus représentatif.

Des travaux préalables ont montré qu'il existe une bonne relation entre les caractéristiques de la combustion de charbons pulvérisés dans un foyer de chaudière et leur inflammabilité déterminée par l'appareil de Godbert. Des essais récents ont aussi montré qu'il existe une relation semblable pour la tourbe pulvérisée et l'on entreprend actuellement des déterminations à l'aide de cet appareil sur une vaste gamme de types de tourbes, provenant de différentes sources.

c) Essai au semi-coke de lignite.

On a effectué toute une série de courts essais pour s'assurer de la possibilité d'employer du semi-coke de lignite dans des fours de cuisson du ciment. Le semi-coke, obtenu par carbonisation de lignite dans un gazogène Lurgi, contenait seulement 5 % de matières volatiles.

On a constaté que, pour l'utiliser dans une chambre de combustion à passage direct, il était indispensable de le broyer de façon qu'au moins 70% des grains passent à travers le tamis B.S. 200.