



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 854.617

Procédé pour produire des hydrocarbures à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

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

Demandé le 11 mai 1939, à 14^h 42^m, à Paris.

Délivré le 24 janvier 1940. — Publié le 19 avril 1940.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 27 mai 1938. — Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé, pour éliminer la chaleur dégagée lorsqu'on fait réagir du monoxyde de carbone avec de l'hydrogène en vue de former des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, d'employer un milieu liquide au sein duquel on effectue la réaction. On emploie avantagéusement une huile contenant des proportions considérables de constituants qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de température et de pression de la réaction. Ces constituants sont en particulier ceux qui bouillent dans la zone d'ébullition des essences ou même au-dessous, par exemple s'étendant vers le bas jusqu'à 30 ou 40° C. De telles huiles peuvent provenir d'une réaction identique antérieure.

On peut faire circuler le milieu liquide soit dans le même sens que les gaz à synthèse, soit à contre-sens. Dans la mise en œuvre du procédé à grande échelle industrielle l'opération à contre-courant présente cette difficulté que, surtout si l'on emploie une huile renfermant des constituants volatils et provenant par exemple de la synthèse elle-même, les gaz chauds qui traversent en grande quantité le milieu liquide

entraînent facilement hors du récipient de réaction lesdits constituants volatils, si bien que ceux-ci ne sont plus disponibles dans la proportion voulue pour la réaction; celle-ci se déroule plus lentement dans les fractions moins volatiles subsistantes, de sorte que le rendement, par unité d'espace et de temps, en produits désirés est fortement diminué.

Si l'on fait passer le milieu liquide dans la même direction que les gaz à synthèse, les constituants volatils se trouvent éliminés dans une bien moindre mesure. Toutefois, le maintien d'une température uniforme sur toute la longueur de la chambre de réaction est rendu difficile parce que, la réaction ayant un caractère exothermique, les produits deviennent de plus en plus chauds pendant leur passage à travers la chambre de catalyse, si bien que vers l'extrémité du récipient de réaction les constituants volatils se trouvent vaporisés dans une mesure indésirablement élevée sans qu'il soit possible de les ramener dans le récipient de réaction, par exemple par condensation à reflux, contre le puissant courant des gaz.

Or, on a trouvé que cette réaction en présence d'un milieu liquide, en particulier

d'une huile, contenant de fortes proportions de constituants qui se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de température et de pression régnant dans la

5 réaction, peut s'effectuer d'une manière très avantageuse en faisant d'abord passer le milieu liquide le long de la chambre de catalyse en rapport d'échange thermique indirect avec les constituants de la réaction

10 présents dans ladite chambre de catalyse, puis à travers cette dernière dans la même direction que les constituants de la réaction. Le milieu liquide sera de préférence amené à balayer extérieurement la chambre

15 de réaction à contresens des constituants de la réaction y présents de manière qu'il entre en contact avec la partie la plus chaude de la chambre de catalyse alors qu'il se trouve lui-même à la température la

20 moins élevée, et qu'il maintienne ainsi beaucoup plus uniforme la température régnant dans cette chambre. On évite ainsi une élévation excessive de la température vers l'extrémité de la chambre de catalyse et il

25 en résulte une atténuation ou même une suppression complète de l'inconvénient sus-indiqué d'une volatilisation trop intense d'une partie du milieu liquide vers la fin de la chambre de catalyse.

30 Afin qu'on puisse faire passer le milieu liquide d'abord le long de la chambre de catalyse on dispose le catalyseur dans une ou plusieurs enceintes, dites cellules. Ces

35 cellules à catalyseurs peuvent avoir des formes diverses, par exemple celle de tubes, anneaux, poches. Le catalyseur est introduit dans les cellules sous une forme appropriée, par exemple en morceaux, les cellules étant baignées par le milieu liquide. La température du milieu liquide introduit dans la

40 chambre de réaction est généralement réglée de manière qu'après échange de chaleur avec les cellules à catalyseur ce soit à peu près celle à laquelle la réaction s'effectue. Toutefois, on peut aussi dériver le

45 milieu liquide ou une partie de ce dernier après l'échange de chaleur et le soumettre à un préchauffage avant son introduction dans les cellules à catalyseur.

50 Le milieu liquide sera de préférence un produit de la réaction elle-même, savoir, une huile obtenue à partir du monoxyde de

carbone et de l'hydrogène dans une opération antérieure de la même synthèse.

La nature de la présente invention sera 55 mieux mise en lumière en se référant aux dessins ci-annexés où sont schématiquement représentés un certain nombre d'appareils dans lesquels il est possible de mettre en œuvre le procédé suivant la présente in- 60 vention, celle-ci n'étant cependant pas limitée aux appareils particuliers représentés.

Considérant les dessins en question, K désigne les cellules à catalyseur, M. des 65 conduits pour l'introduction du milieu liquide en rapport d'échange thermique indirect avec le contenu desdites cellules, N l'organe pour introduire le gaz à synthèse et O l'organe servant à évacuer les produits 70 de réaction de la cellule.

Les fig. 1 et 1a sont respectivement une coupe longitudinale et une coupe transversale d'un récipient de réaction dans lequel la cellule à catalyseur est construite sous 75 forme d'un unique cylindre K par lequel le gaz à synthèse, qui est introduit d'en bas en N, est amené en même temps que de l'huile à balayer la cellule à catalyseur en rapport d'échange thermique indirect avec 80 elle par l'espace intermédiaire M. De l'huile neuve est introduite en L. Les produits de réaction sont évacués par O en même temps que l'huile qui les accompagne. 85

Les fig. 2 et 2a représentent un appareil dans lequel le catalyseur est situé dans une cellule annulaire K. Le milieu liquide s'écoule par le conduit M au centre du récipient. En ce qui concerne l'amenée du 90 gaz et l'évacuation des produits, la disposition est analogue à celle des fig. 1 et 1a.

Suivant les fig. 3 et 3a, le catalyseur est situé dans de multiples cellules tubulaires distinctes qui balaye extérieurement le mi- 95 lieu liquide.

La fig. 4 montre un appareil complet pour la mise en œuvre dudit procédé et l'on va le décrire d'une manière plus complète à propos de l'exemple ci-après. 100

Le gaz de synthèse peut également être adjoint au milieu liquide avant l'introduction de ce dernier dans l'appareil. Dans le cas où le gaz est directement introduit dans

la chambre à catalyseur il est préférable de le chauffer préalablement d'une manière quelconque.

Les conditions de température et de pression, de même que les catalyseurs, seront ceux qu'on emploie d'ordinaire pour la réaction considérée; il est préférable d'opérer à des températures comprises entre 170 et 420° C. et sous des pressions supérieures à 2 atmosphères, pouvant s'élever jusqu'à 700 atmosphères ou plus, par exemple comprises entre 5 et 200 ou 300 atmosphères. Cependant, on peut également utiliser des pressions inférieures, s'abaissant jusqu'à la normale ou même au-dessous. Les proportions relatives des gaz primitifs peuvent varier dans de larges limites; le rapport des quantités de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont en général comprises entre environ 4 : 1 et 1 : 4 en volume, ou plus précisément entre environ 2 : 1 et 1 : 3, par exemple 1 : 1 à 1 : 2. Il est souvent avantageux d'opérer en présence d'un excès de monoxyde de carbone. Des gaz diluants, comme l'anhydride carbonique, l'azote ou le méthane, ou plusieurs d'entre eux, peuvent également être présents. Le milieu liquide s'ajoute ordinairement en proportion d'environ 0,5 à 5 parties en volume pour 100 parties en volume de gaz primitifs (mesurés dans les conditions normales de température et de pression).

Comme produits définitifs de la réaction on obtient principalement des hydrocarbures liquides, en outre d'hydrocarbures gazeux et solides et le cas échéant de quelques produits contenant de l'oxygène. La proportion des divers produits (essence, huile moyenne, huile lubrifiante, cire de paraffine) dans le produit total varie suivant les conditions opératoires employées.

L'exemple ci-après, exposé en se référant à la fig. 4, montrera mieux comment peut être mise en œuvre la présente invention qui n'est évidemment pas limitée audit exemple.

Exemple. — A désigne une chambre à haute pression haute de 5,8 m. et d'un diamètre intérieur de 200 mm., dans laquelle est disposé un tube de 150 mm. de diamètre intérieur ouvert en bas, l'agencement

étant tel qu'entre le tube extérieur et le tube intérieur subsiste un espace annulaire M.

Le gaz primitif, préchauffé dans un préchauffeur de gaz T à une température d'environ 240° C., est conduit sous une pression de 120 atmosphères par une conduite d'amenée N qui fait saillie à l'intérieur du tube interne. L'huile en circulation, qui est un produit issu de la réaction dans une opération antérieure, est transférée par une pompe de circulation P d'un séparateur B dans un préchauffeur H d'où, après qu'il a été porté à une température de 260° C., il pénètre en L dans l'espace annulaire M qu'il traverse de haut en bas pour pénétrer, lorsqu'il est arrivé à sa partie inférieure, dans la chambre de catalyseur K.

On fait arriver par heure 83,3 m³ d'un gaz ainsi composé :

5,8 % de CO₂;

0,7 % de C_nH_{2n};

42,6 % de CO;

42,0 % d'H₂;

3,9 % de C_nH_{2n+2};

5,0 % d'N₂,

et environ 0,75 m³ d'huile.

On maintient une température sensiblement uniforme de 275 à 285° C. tout le long de la chambre à catalyseur en opérant de la manière indiquée; cette température peut être maintenue par un réglage convenable de la quantité d'huile mise en circulation et du degré de préchauffage du gaz et de l'huile. L'espace intérieur du tube interne est garni de fragments, gros de 8 à 10 mm., d'un catalyseur obtenu en fondant ou agglutinant de la poudre de fer avec de minimes compléments d'oxyde de titane, d'oxyde manganéux et de potasse caustique dans un courant d'oxygène, avec traitement complémentaire pendant 48 heures au moyen d'hydrogène à une température de 650° C.

Au cours d'un seul passage à travers la chambre à catalyseur 56 % environ du monoxyde de carbone et de l'hydrogène introduits entrent en réaction.

L'huile en circulation, le gaz résiduel et les produits formés quittent la chambre en O, traversent un refroidisseur S et entrent dans le séparateur B à une température de

70 à 80° C. La majeure partie de l'eau formée se sépare en même temps que l'huile dans le séparateur B. L'huile recueillie comprend les proportions volumétrique centésimales des fractions suivantes bouillant

5 aux températures indiquées :

- jusqu'à 150° C., 24.0,
- de 150 à 300° C., 48.0,
- au-dessus de 300° C., 28.0.

10 L'excès d'huile formé et l'eau (qui contient une petite proportion de composés renfermant de l'oxygène formés, comme de l'alcool méthylique, de l'alcool éthylique et des alcools supérieurs présents en solution),

15 sont évacués en D. L'huile restante est retirée en E et renvoyée à travers la pompe de circulation d'huile.

Les gaz non condensés dans le refroidisseur S s'écoulent à travers un autre refroidisseur R et abandonnent de nouvelles

20 quantités d'essence légère formée dans un séparateur C; cette essence est évacuée en F. Un nouveau résidu d'hydrocarbures volatils du type essence formés est extrait du

25 gaz (en G) par lavage à l'huile. Le gaz final, obtenu à raison de 49,2 m³ par heure, présente la composition suivante :

- 19,2 % de CO₂;
- 2,6 % de C_nH_{2n};
- 30 32,4 % de CO;
- 30,5 % d'H₂;
- 7,3 % de C_nH_{2n+2};
- 8,0 % d'N₂.

On le restitue à la chambre de réaction

35 après élimination de l'anhydride carbonique et du méthane et adjonction de nouvelles quantités de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

Les rendements par heure sont les suivants :

40

- 3,9 kg. d'essence et d'huile,
- 0,9 kg. de cires de paraffine,
- 0,3 kg. d'alcools et
- 1,2 kg. d'hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone

45 et qui bouillent au-dessous de la zone d'ébullition de l'essence, comme le propane, le

butane, l'éthylène, le propylène et le butylène.

RÉSUMÉ :

50

1° Procédé pour transformer catalytiquement le monoxyde de carbone et l'hydrogène en hydrocarbure dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, en opérant dans un milieu liquide, consistant à

55 faire passer ce dernier le long de la chambre à catalyseur en rapport d'échange thermique indirect avec les constituants de réaction présents dans ladite chambre, puis à le faire passer à travers celle-ci dans la

60 même direction que les constituants de la réaction;

2° On fait passer le milieu liquide le long de la chambre à catalyseur à contre-sens des constituants de réaction présents

65 dans ladite chambre;

3° On emploie comme milieu liquide une huile renfermant des proportions considérables de constituants qui sont gazeux ou à l'état de vapeur dans les conditions de

70 température et de pression régnant dans la réaction;

4° Le milieu liquide est un produit formé dans la réaction au cours d'une opération antérieure;

75

5° On opère à une température de 200 à 420° C.;

6° On opère sous une pression de 5 à 300 atmosphères;

7° On opère en employant des gaz à

80 synthèse dans lesquels le rapport du monoxyde de carbone à l'hydrogène est compris entre environ 2 : 1 et 1 : 3;

8° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures produits à partir

85 du monoxyde de carbone et de l'hydrogène par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

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

Par procuration :

BLÉRY.

Société dite :
N. V. Internationale Koolwaterstoffen
Synthese Maatschappij
(International
Hydrocarbon Synthesis Company)

Pl. unique

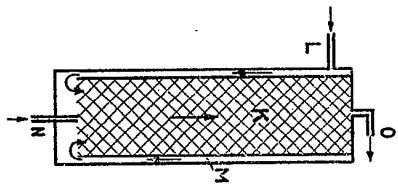


FIG. 1a

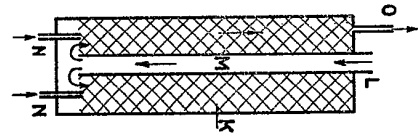
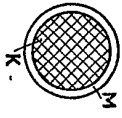


FIG. 2a

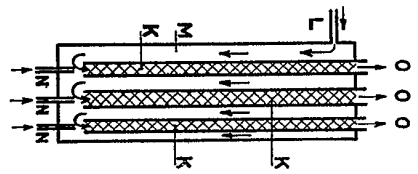
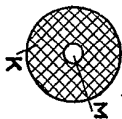


FIG. 3a

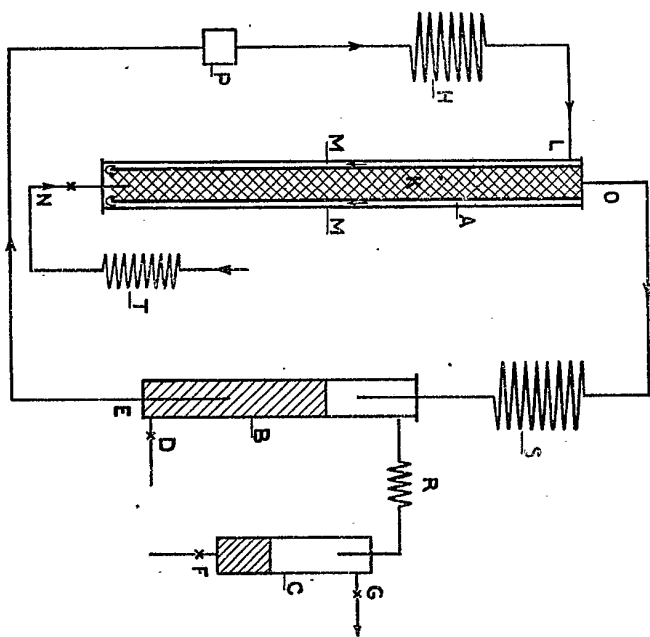
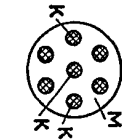


FIG. 4

FIG. 1

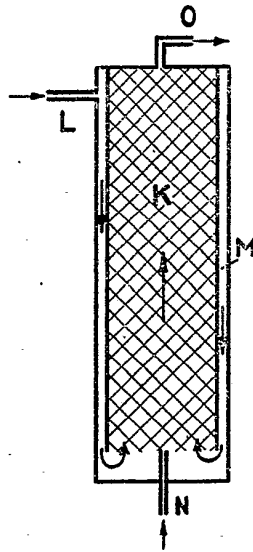


FIG. 2

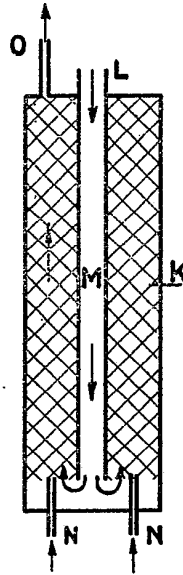


FIG. 3

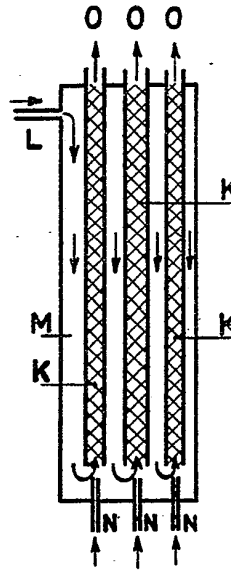


FIG. 1a

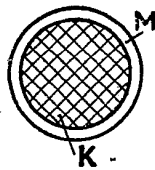


FIG. 2a

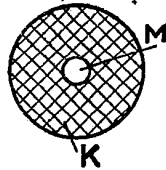


FIG. 3a

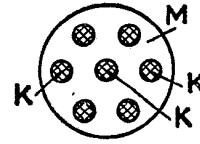


FIG. 4

