

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

1711
BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 855.270



Procédé pour transformer au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures 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 25 mai 1939, à 14^h 42^m, à Paris.

Délivré le 5 février 1940. — Publié le 7 mai 1940.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 23 septembre 1938. — Déclaration du déposant.)

Il est connu que lorsqu'on transforme au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone il est nécessaire de maintenir la température dans les limites très étroites, en particulier lorsqu'on emploie des catalyseurs dérivés du nickel, du cobalt et du fer. Comme on le sait, cela s'accompagne de difficultés considérables à cause des quantités considérables de chaleur qui se dégagent.

On a déjà proposé, afin de maintenir une température constante dans cette transformation, d'opérer dans des appareils comprenant plusieurs enceintes de réaction étroites distinctes les unes des autres et baignées par un milieu réfrigérant. On a constaté toutefois que des différences de température considérables peuvent se produire dans une même section transversale de ces enceintes de réaction.

Or on a trouvé que, lorsqu'on transforme au moyen d'hydrogène du monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone on obtient non seulement une température constante mais aussi un niveau de chaleur sensiblement uniforme dans l'ensemble de

l'enceinte de réaction en employant des tubes étroits baignés par un fluide réfrigérant et contenant le catalyseur de façon telle que les gaz réagissants puissent s'écouler le long de la paroi de l'enceinte de réaction par un étroit passage non obstrué par du catalyseur ou seulement dans une faible mesure, tandis que dans la région axiale du tube il n'y ait pas ou seulement que peu d'espace interstitiel qui ne soit pas occupé par du catalyseur.

Les tubes peuvent être remplis de morceaux de catalyseur sous forme de pastilles ou de pilules ayant un diamètre inférieur de peu au diamètre intérieur des tubes, ou bien d'un catalyseur en forme de baguette d'un diamètre correspondant. Cependant, d'autres formes de catalyseur peuvent aussi être employées suivant la présente invention, par exemple des billes ou des agglomérés ovoïdes ayant un diamètre correspondant, ou des cubes de grosseur correspondante, ou des prismes ayant une base de dimensions convenables, ou encore des morceaux ayant des formes moins régulières, par exemple des fragments irréguliers. Ces pastilles, pilules, cylindres, prismes, billes, cubes, etc., n'ont

Prix du fascicule : 10 francs.

pas à être nécessairement disposés concentriquement dans les tubes et peuvent au contraire se trouver plus ou moins d'un côté de ces derniers. C'est généralement le cas lorsque la transformation s'effectue dans des tubes inclinés ou horizontaux. Lorsqu'on opère dans des tubes verticaux le catalyseur peut, si l'on veut, être disposé de façon telle qu'à peu près la même distance existe entre le catalyseur et la paroi du tube; dans des tubes présentant une section circulaire on emploiera avec avantage des pastilles ou des baguettes cylindriques disposées concentriquement; dans le cas de tubes à section elliptique ou polygonale on peut employer des pastilles ou des baguettes de forme correspondante disposées concentriquement.

L'opération peut s'effectuer dans la phase gazeuse ou encore dans la phase liquide en milieu liquide.

Lorsqu'on opère dans la phase gazeuse en général on emploiera préférablement des tubes d'un diamètre intérieur de 5 à 25 mm., de préférence de 5 à 10 mm. On règle alors la dimension des morceaux de catalyseur d'après le diamètre intérieur des tubes de manière à former entre le catalyseur et la paroi des espaces annulaires d'une largeur moyenne d'environ 0,2 à 2 mm., avantageusement de 0,2 à 1 mm.

Lorsqu'on opère dans la phase liquide on peut prendre des tubes plus larges et réserver de plus larges espaces interstitiels entre la paroi du tube et le catalyseur, du fait qu'à cause de la plus grande chaleur spécifique du milieu liquide la capacité calorifique dans l'enceinte de réaction est plus grande.

L'opération s'effectue avantageusement sous pression, du fait qu'en ce cas la chaleur se dissipe mieux. On peut employer des pressions s'élevant jusqu'à 25 atm. ou même des pressions supérieures atteignant 200 atm. et plus.

La longueur des tubes de transformation et la hauteur de la couche de catalyseur peuvent être choisies dans de larges limites. Elle sera généralement supérieure à 1 m., par exemple de 2 m.

La transformation peut s'effectuer dans

un tube unique ou dans une série de tubes branchés en parallèle ou encore dans plusieurs tubes branchés à la suite l'un de l'autre ou bien dans plusieurs séries successives de tubes branchés en parallèle. Dans le cas de tubes branchés en série le premier tube ou le premier faisceau de tubes branchés en parallèle peut avantageusement être garni de catalyseurs ainsi qu'il a été dit ci-dessus; en ce qui concerne les tubes ou faisceaux de tubes suivants, dans lesquels le dégagement de chaleur est moins intense puisque la transformation s'est déjà en partie produite, on peut également employer les dispositifs employés jusqu'à ce jour.

Lorsqu'on opère dans des tubes branchés en série la pression peut varier d'un tube à l'autre, étant par exemple de 25 atm. dans le premier et de 10 atm. dans le second, ou inversement de 10 atm. dans le premier et de 25 atm. dans le second.

Lorsqu'on opère dans des tubes branchés en parallèle il est avantageux de réunir ceux-ci en faisceaux, par exemple à la façon des générateurs de vapeur où ils sont soudés à l'autogène ou introduits par laminage dans la plaque tubulaire d'un collecteur.

Pour faciliter la mise en place des catalyseurs dans les tubes ceux-ci peuvent être évasés à un bout. Des tamis ou analogues peuvent être prévus à l'autre bout du tube pour retenir le catalyseur dans le tube. Un dispositif obturateur peut également être placé à l'extrémité supérieure pour empêcher l'expulsion du catalyseur au cas où les gaz s'écouleraient de bas en haut.

Comme milieu liquide baignant les tubes de transformation on emploiera le plus avantageusement un liquide circulant dont le point d'ébullition à la pression régnant sur ledit milieu est égale ou légèrement inférieure à la température de transformation, afin que la chaleur enlevée aux tubes soit éliminée par dégagement de vapeur. On peut cependant employer aussi d'autres liquides réfrigérants à condition qu'ils baignent assez rapidement les tubes. La réfrigération peut également s'effectuer au moyen de gaz, par exemple de ceux qu'on met en œuvre pour la transformation, cependant qu'au besoin un agent réfrigérant

supplémentaire peut encore être employé pour une partie du tube.

On peut faire passer le gaz une ou plusieurs fois à travers chaque tube de réaction ou sur une série de tubes de réaction.

Les tubes de réaction peuvent être remplis complètement ou partiellement de catalyseur. Dans ce dernier cas la partie du tube non remplie peut servir pour le préchauffage des gaz.

Les gaz à transformer peuvent être dilués au moyen de gaz inertes tels que l'anhydride carbonique ou l'azote. La proportion de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans le gaz peut suivant les circonstances être choisie dans de larges limites. C'est ainsi qu'on peut suivant le cas employer des gaz présentant un excès de monoxyde de carbone ou un excès d'hydrogène. Avant la transformation les gaz peuvent être soumis à un traitement préliminaire désiré quelconque, par exemple un dépoussiérage, un lavage au moyen de liquides organiques ou un chauffage à des températures élevées. Si les gaz contiennent des impuretés telles que du soufre ou des composés sulfurés on peut au préalable les épurer par l'un des procédés classiques de désulfuration.

Les températures de réaction peuvent varier suivant la nature du catalyseur employé à la pression régnante; elles sont en général comprises entre environ 150 et 250° C.

L'exemple ci-après, auquel la présente invention n'est en aucune façon limitée, fera mieux comprendre comment celle-ci peut être pratiquement mise en œuvre.

Exemple. — Remplir un récipient présentant des parois de refroidissement distantes de 10 mm. l'une de l'autre, ou un récipient tubulaire formé de tubes de refroidissement de 15 mm. de diamètre, d'un catalyseur en vrac composé de 85 parties de cobalt et de 15 parties d'oxyde de thorium sur 85 parties de terre d'infusoires sous forme de grains d'un diamètre de 2 à 3 mm. Si l'on fait ensuite passer sur ce catalyseur, à une température de 180° C. et sous la pression normale, un gaz composé en volume de 30 % de monoxyde de carbone et de 60 % d'hydrogène (le restant étant un gaz inerte) on obtient en hydrocarbures liquides et solides

un rendement moyen de 85 gr. par m³ de mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Les différences de température qui se produisent au sein de la couche de catalyseur sont d'environ 15° C. Si d'autre part on agglomère ce même catalyseur en pilules de 5 mm. de diamètre disposées dans des tubes de 6 mm. de diamètre on obtient un rendement moyen de 105 gr. par m³ de mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. On n'observe en ce cas pas de différences appréciables de température au sein du catalyseur.

Si l'on effectue l'opération de la même manière, mais sous pression élevée, les différences de température qui se produisent en opérant dans le récipient à parois de refroidissement et dans le récipient tubulaire à tubes larges sont encore plus fortes, et la formation d'hydrocarbures gazeux indésirables, en particulier de méthane, augmente encore davantage. Si d'autre part on effectue la transformation dans les tubes étroits remplis de pilules de catalyseur suivant la présente invention et sous une pression élevée (par exemple de 20 atm. ou plus), le rendement en hydrocarbures liquides et solides est porté à 115 gr. par m³ de mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, et aucune difficulté ne se présente quant à l'élimination de la chaleur.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour transformer catalytiquement au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, consistant à effectuer la transformation dans des tubes étroits baignés par un milieu refroidissant et dans lesquels le catalyseur est disposé de façon telle que les gaz réagissants puissent s'écouler le long des parois de l'enceinte de réaction par un étroit passage non obstrué par du catalyseur ou seulement dans une faible mesure et que dans la région axiale du tube il ne subsiste pas ou seulement peu d'espace non rempli par du catalyseur;

2° On emploie des tubes cylindriques garnis de catalyseur en morceaux cylindriques dont la section n'est que de peu

inférieure à la section intérieure des tubes;

3° On opère dans des tubes d'un diamètre intérieur de 5 à 25 mm. dans lesquels l'espace compris entre le catalyseur et la paroi du tube a une largeur moyenne de 0,2 à 2 mm.;

4° On opère sous des pressions élevées;

5° A titre de produits industriels nou-

veaux, les hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone obtenus par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

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

Par procuration :

Blérier.