

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 855.378



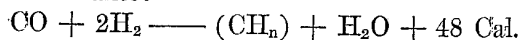
**Procédé de synthèse catalytique en général et plus particulièrement applicable à la production synthétique d'hydrocarbures liquides à partir de mélanges gazeux à synthèse comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.**

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

Demandé le 26 mai 1939, à 14<sup>h</sup> 47<sup>m</sup>, à Paris.  
Délivré le 12 février 1940. — Publié le 9 mai 1940.

La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse catalytique en général et plus particulièrement à un procédé pour la production synthétique d'hydrocarbures liquides à partir de mélanges gazeux à synthèse comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

A titre d'exemple mais sans effet limitatif, on va décrire le présent procédé de synthèse catalytique à propos de la production synthétique d'hydrocarbures liquides à partir d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Cette synthèse en présence d'un catalyseur a été décrite dans la littérature. La réaction de synthèse est la suivante:



Cette réaction s'effectue à des températures comprises entre 150° et 400° C. en présence de catalyseurs au nickel, au cobalt, au fer et analogues. On a observé que les métaux qui manifestent la plus grande activité catalytique à l'égard de la réaction de synthèse sont caractérisés par leur aptitude à former des carbonyles. Ces carbonyles sont ou bien facilement volatils, ou bien peuvent être facilement volatilisés par un courant de gaz chauffé.

La présente invention a pour objets essentiels la création d'un procédé original de synthèse catalytique, notamment pour la production synthétique d'hydrocarbures liquides à partir d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, procédé qui permet de régler très exactement la température de la réaction de synthèse et suivant lequel le catalyseur est amené à passer sous forme d'une suspension colloïdale à l'état très finement divisé.

D'autres objets de l'invention seront mis en lumière au cours de la description ci-après, dans laquelle on se réfère au dessin ci-annexé qui montre schématiquement une forme particulière d'appareil propre à la mise en œuvre de la présente invention.

Suivant ce dessin, du monoxyde de carbone porté à une température de 25° à 120° C. et provenant de la conduite 1 est introduit dans une chambre 2 contenant de la matière céramique ou de nature argileuse sur laquelle on a déposé du nickel métallique. Un robinet 4 règle la pression existant dans la chambre 2. Sous la pression normale, la température optimum est d'environ 52° C. Une variation de la pression permet d'utiliser des températures varia-

**Prix du fascicule : 10 francs.**

bles. Le passage du monoxyde de carbone à travers le lit de nickel donne naissance à du nickel-carbonyle sous forme de vapeur (le nickel-carbonyle bouillant sous la pression normale à une température de 43° C.). Il va sans dire que, dans des conditions de température et de pression convenables on peut produire le carbonyle de n'importe quel métal comme le fer, le cobalt, le chrome, le molybdène, le tungstène, le ruthénium, etc. Si on le désire, on peut produire en mélange deux ou plusieurs carbonyles métalliques.

Afin qu'on puisse opérer en continu, on a prévu une seconde chambre 5 contenant un lit de métal 6 dont il s'agit de former le carbonyle. Les robinets 7 et 8 étant fermés et ceux 9 et 10 étant ouverts, la chambre 5 recevra le monoxyde de carbone chauffé de la conduite 1 par la conduite 11.

Le carbonyle gazeux est évacué de la chambre de production de carbonyle en service par la conduite 12 et passe dans un collecteur d'admission 13 d'où il est introduit par les conduites 14, 15, 16, 17 et 18, commandées par des robinets correspondants, dans la chambre de réaction ou de synthèse 19. Celle-ci est remplie d'un hydrocarbure huileux à point d'ébullition élevé et sa température est de 175° à 230° C. sous la pression normale. A des pressions supérieures, la température peut être d'autant plus élevée.

Aux températures régnant dans la chambre de réaction le nickel-carbonyle se décompose en métal finement divisé, formant avec l'huile et le monoxyde de carbone gazeux une suspension colloïdale. La décomposition du carbonyle métallique donne naissance à du monoxyde de carbone en contact intime avec le catalyseur bien dispersé dans la masse de l'huile. Du gaz à synthèse provenant d'une installation génératrice 20 est introduit dans la chambre de réaction 19 par la conduite 21 à l'aide d'un collecteur d'admission 22. Ce gaz peut être plus riche en hydrogène que ce n'est normalement le cas puisqu'une certaine proportion du monoxyde de carbone est fournie par la décomposition du nickel-carbonyle. La chambre de réaction 19 est munie d'un certain nombre de chicanes annulaires 23. De multiples

disques circulaires 24 supportés par une barre 25 sont prévus entre les chicanes annulaires pour établir un écoulement serpentant des gaz réagissants à travers la suspension colloïdale de catalyseur et de bas en haut.

Les catalyseurs métalliques manifestent fréquemment une plus grande activité en présence d'agents excitateurs comme l'alumine, la thorine, la cérine, l'oxyde de manganèse, ou leurs combinaisons, etc. Afin d'introduire des agents excitateurs finement divisés de ce genre, on forme une suspension d'huile et d'agent excitateur dans une chambre de mélange 26. L'agent excitateur finement divisé 27 est introduit par une trémie 28 dans la chambre de mélange où l'on fait arriver un hydrocarbure huileux par la conduite 29. Dans cette chambre de mélange un dispositif agitateur 30 actionné par un moteur électrique 31 forme une suspension se prêtant au pompage. Cette suspension est refoulée par la pompe 32 et la conduite 33 dans la conduite 34 en vue de son introduction dans la chambre de réaction. Afin de régler la température de la réaction, on évacue de la chambre de réaction 19 la suspension de métal et d'agent excitateur dans l'huile par la conduite 35 et on la refoule au moyen de la pompe 36 par la conduite 37 à travers l'échangeur de chaleur 38 d'où elle ressort par la conduite 34 pour être réintroduite dans la chambre de réaction. Un fluide réfrigérant est introduit dans l'échangeur de chaleur par la conduite 39 et en est évacué par la conduite 40. Il va sans dire que si, à un moment quelconque, il y a lieu d'introduire de la chaleur, c'est un agent chauffant qu'on peut amener dans la conduite 39. De temps en temps ou, si l'on veut, continuellement, on peut soutirer du réseau par la conduite 41 commandée par le robinet 42 une partie de la suspension catalytique refoulée par la pompe 36. De la suspension évacuée par la conduite 41 on retire les produits qui ne passent pas par distillation par la conduite 44. Pour simplifier le dessin on n'y a pas figuré l'appareil utilisé pour la récupération de ces produits, qui peut toutefois comprendre un appareil de fractionnement et une installation pour séparer par dissolu-

tion la cire du métal. Le métal ainsi nettoyé est réintroduit dans les chambres génératrices de carbonyle.

On a trouvé dans certains cas qu'il y a intérêt à se dispenser de l'hydrocarbure huileux comme agent de dispersion et de mettre les gaz à synthèse en présence du carbonyle et de l'agent excitateur dans une chambre ou zone de synthèse à travers laquelle on déplace l'agent excitateur sans interruption. Pour faire passer la substance excitatrice solide à travers la zone de réaction il est préférable de l'introduire par le haut de la chambre et de l'en évacuer par le bas grâce à l'emploi de dispositifs mécaniques appropriés.

Pendant la traversée de la zone de synthèse le carbonyle abandonne sur l'agent excitateur solide un dépôt de métal, produisant ainsi un catalyseur extrêmement actif. A mesure que le métal s'accumule sur l'agent excitateur l'activité du catalyseur diminue progressivement.

A sa sortie de la chambre de synthèse, le catalyseur devenu inactif est amené dans la chambre ou zone dans laquelle s'effectue la production de carbonyle. Au cours de celle-ci, le métal qui s'est déposé sur l'agent excitateur est éliminé sous forme de carbonyle et l'agent nettoyé est recueilli pour servir de nouveau dans la synthèse. On mélange le carbonyle avec le gaz à synthèse et on introduit le tout dans la zone de synthèse où il se mélange de nouveau avec l'agent excitateur. De cette manière non seulement l'opération est continue, mais les substances employées peuvent être restituées de manière à resservir et régénérées au cours même du cycle qu'elles décrivent.

Jusqu'à ce jour l'opinion prévalait dans la technique que les effets favorables des agents excitateurs résidaient dans leur action dispersive sur la substance catalytique, mais les résultats obtenus par la Déposante indiquent qu'il existe aussi un certain effet chimique de la part de l'agent excitateur. Comme preuve on peut citer une comparaison entre les hydrocarbures produits au moyen de cobalt excité par de l'alumine et de cobalt excité par du manganèse. Le catalyseur excité à l'alumine produit des huiles légères, tandis que l'hydrocarbure

obtenu au moyen d'un catalyseur excité au manganèse est principalement de la paraffine. D'autre part, le catalyseur excité à la thorine donne un produit intermédiaire entre ceux qu'on obtient au moyen de catalyseurs excités respectivement à l'alumine et au manganèse.

Les essais suivants, indicatifs des résultats susindiqués, ont été effectués dans des appareils de laboratoire en utilisant trois catalyseurs excités au moyen respectivement d'alumine (I), de thorine (II) et de manganèse (III).

	I	II	III
Température opératoire...	205° C.	215° C.	215° C.
Dépense de gaz (l./gr. de cobalt).....	1	1	1
Densité appar. (catal.)....	0,5	0,5	0,5
Densité (produit).....	0,6908	0,7020	0,7377
Point de trouble.....	—	-20° C.	38° C.

Le contact intime des gaz réagissants avec le catalyseur donne naissance à des vapeurs d'hydrocarbures liquides qui s'élèvent de la suspension catalytique en même temps que des gaz intacts. Un certain nombre de plateaux de fractionnements sont prévus dans le sommet de la chambre de réaction pour retenir une partie du liquide entraîné. Les vapeurs provenant de la chambre de réaction sont évacuées par la conduite 44 et introduites dans une tour de fractionnement 45.

La vapeur d'eau, les gaz intacts et les hydrocarbures gazeux formés sont évacués de la tour de fractionnement à son sommet par la conduite 46 et introduits dans un condenseur 47 auquel un fluide réfrigérant est amené par la conduite 48. Quant au condensat, il pénètre dans un séparateur d'où l'eau est évacuée par la conduite 50. Les hydrocarbures légers propres à servir comme carburant sont évacués du séparateur par la conduite 51. Une partie des hydrocarbures légers est retirée du séparateur par la conduite 52 et est refoulée au moyen de la pompe 53 par la conduite 54 en vue d'être réintroduite dans la tour de fractionnement 45 en tant que reflux. Une huile moyenne est évacuée de la tour 45 par la conduite 55 commandée par le

robinet 55'. Une partie du nickel finement divisé est entraînée par le haut par la vapeur retirée de la chambre de réaction 19. Ce nickel finement divisé se trouve en suspension dans la fraction lourde qu'on retire de la tour de fractionnement par la conduite 56 et peut être refoulé au moyen de la pompe 57 par la conduite 58 en vue de son introduction dans la chambre de réaction 19 par la conduite 18, de façon que la substance catalytique utilisable puisse être réemployée. Afin d'augmenter la fluidité de la fraction lourde, une partie de la fraction moyenne évacuée par la conduite 55 peut être amenée dans la conduite 56 par la conduite 71 commandée par la vanne 72. Si on le désire, la fraction lourde peut être évacuée du réseau par la conduite 59.

Les gaz intacts sont évacués du séparateur par la conduite 60 commandée par une soupape de réglage de pression 61. On peut les laisser s'échapper dans l'atmosphère par la conduite 62 commandée par la vanne 63. Les gaz intacts peuvent être restitués au cycle par la conduite 64, en passant soit par le four 65, soit par la conduite de dérivation 66, dans la conduite 67 d'où ils sont introduits dans la conduite 21 par laquelle le gaz à synthèse chaud est amené dans la chambre de réaction. Il est facile de régler la température des gaz de retour en manœuvrant les robinets 68 et 69, de sorte qu'un réglage précis de la température du gaz à synthèse pénétrant dans la chambre de réaction est facile à réaliser. S'il advient que les gaz soient trop chauds, on peut fermer partiellement le robinet 69 et ouvrir davantage le robinet 68. Si les gaz sont insuffisamment échauffés, on peut fermer davantage le robinet 68 et ouvrir davantage le robinet 69, le réglage final de la température étant assuré par le robinet 70 qui détermine l'adjonction du gaz de retour au gaz de synthèse neuf passant dans la chambre de réaction.

On se rend compte que les buts de l'invention se trouvent ainsi atteints. Elle fait connaître un procédé de synthèse comportant l'emploi d'un catalyseur suivant lequel on peut facilement et d'une manière continue obtenir un catalyseur métallique finement divisé. Non seulement cette produc-

tion du catalyseur finement divisé est continue, mais aussi elle a lieu à l'intérieur de la zone de réaction. La restitution de la substance catalytique, présente dans l'huile à l'état de suspension semi-permanente, permet de régler de façon précise la température de la réaction catalytique. Lorsqu'on n'utilise pas d'hydrocarbure liquide, la vitesse de circulation de l'excitateur solide sec à travers la zone de synthèse sert de moyen pour régler la température. Comme il y a constamment introduction de substance catalytique neuve dans la zone de catalyse, en même temps qu'on a réduit au minimum la perte d'activité catalytique, on est en mesure de fournir sans interruption de la substance catalytique neuve.

Pour le cas où des difficultés se manifesteraient par suite d'un dépôt de métal sur les chicanes de la chambre de réaction 19, on envisage la possibilité de faire tourner le support central 25 au moyen d'un dispositif moteur situé à l'extérieur de la tour et de façonner les chicanes 24 de manière à racler la substance déposée et à la maintenir en suspension grâce à l'agitation produite par la rotation de l'arbre central. Pour y parvenir il suffirait de monter le support dans un palier-guide et une crapaudine et d'entraîner l'arbre au moyen d'engrenages à partir d'un arbre orienté horizontalement et passant à l'intérieur de la tour par une boîte d'étanchéité. Cet agencement étant bien connu dans la technique, on ne l'a pas représenté au dessin.

Il va sans dire que l'invention précédemment décrite est susceptible de multiples modifications de détail sans qu'elle sorte pour cela de son cadre.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour effectuer la synthèse de composés exigeant un catalyseur métallique à l'état finement divisé, consistant à former une suspension colloïdale du métal catalytique dans un liquide inerte et à effectuer la réaction synthétique en présence de ladite suspension colloïdale;

2° On forme avec le métal catalytique le carbonyle correspondant qu'on met en contact avec un liquide inerte maintenu à des températures assez élevées pour décomposer ledit carbonyle avec formation de mé-

- tal et de monoxyde de carbone à l'effet d'obtenir une suspension colloïdale dudit métal dans ledit liquide inerte, suspension en présence de laquelle on effectue la réaction de synthèse;
- 3° On ramène dans la zone de synthèse le liquide inerte qui en provient après l'avoir fait passer à travers une zone d'échange de chaleur;
- 4° En même temps que le métal catalytique, on disperse dans le liquide inerte, pour qu'elle agisse comme agent excitant, une substance argileuse finement divisée;
- 5° Pour produire synthétiquement des hydrocarbures liquides à partir d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène on fait passer du monoxyde de carbone sur du nickel pour former du nickel-carbonyle qu'on introduit dans une masse de liquide inerte à une température comprise entre 175° et 230° C. à l'effet de décomposer le nickel-carbonyle avec formation de nickel métallique et de monoxyde de carbone, on introduit un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans ledit liquide inerte en présence du nickel finement divisé ainsi formé, on évacue les produits de réaction et les gaz intacts de la zone de réaction, on fractionne les produits évacués et l'on recueille les hydrocarbures désirés;
- 6° On peut opérer de la même manière et aux mêmes températures mais en employant du cobalt ou du fer au lieu de nickel;
- 7° Dans l'échangeur de chaleur compris dans le circuit décrit par le milieu inerte, on enlève à ce dernier une partie de sa chaleur;
- 8° Les gaz intacts sont isolés des hydrocarbures liquides formés et sont réintroduits dans la masse de liquide inerte;
- 9° Comme liquide inerte on emploie un hydrocarbure huileux.

Société dite :

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

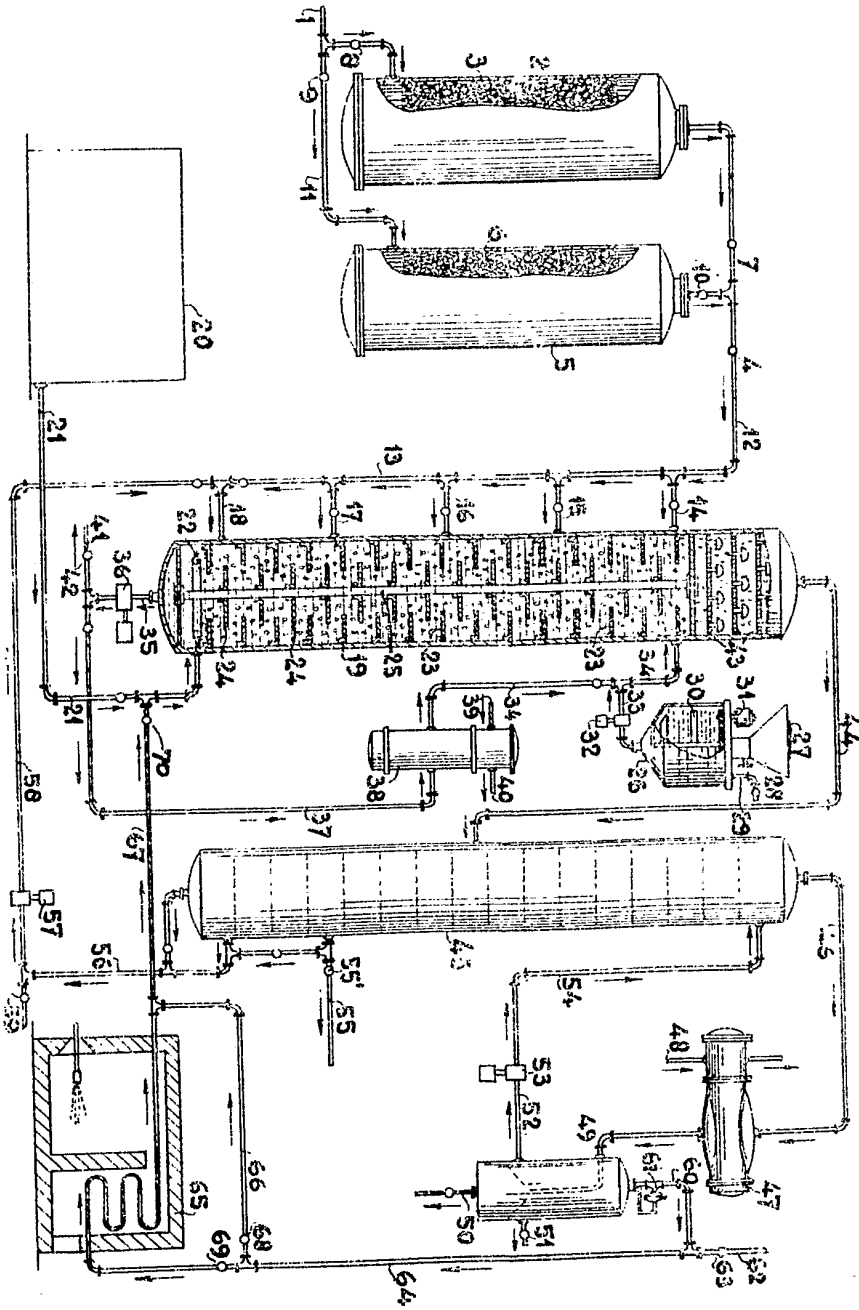
Par procuration :

BLÉTRY.

N° 855.378

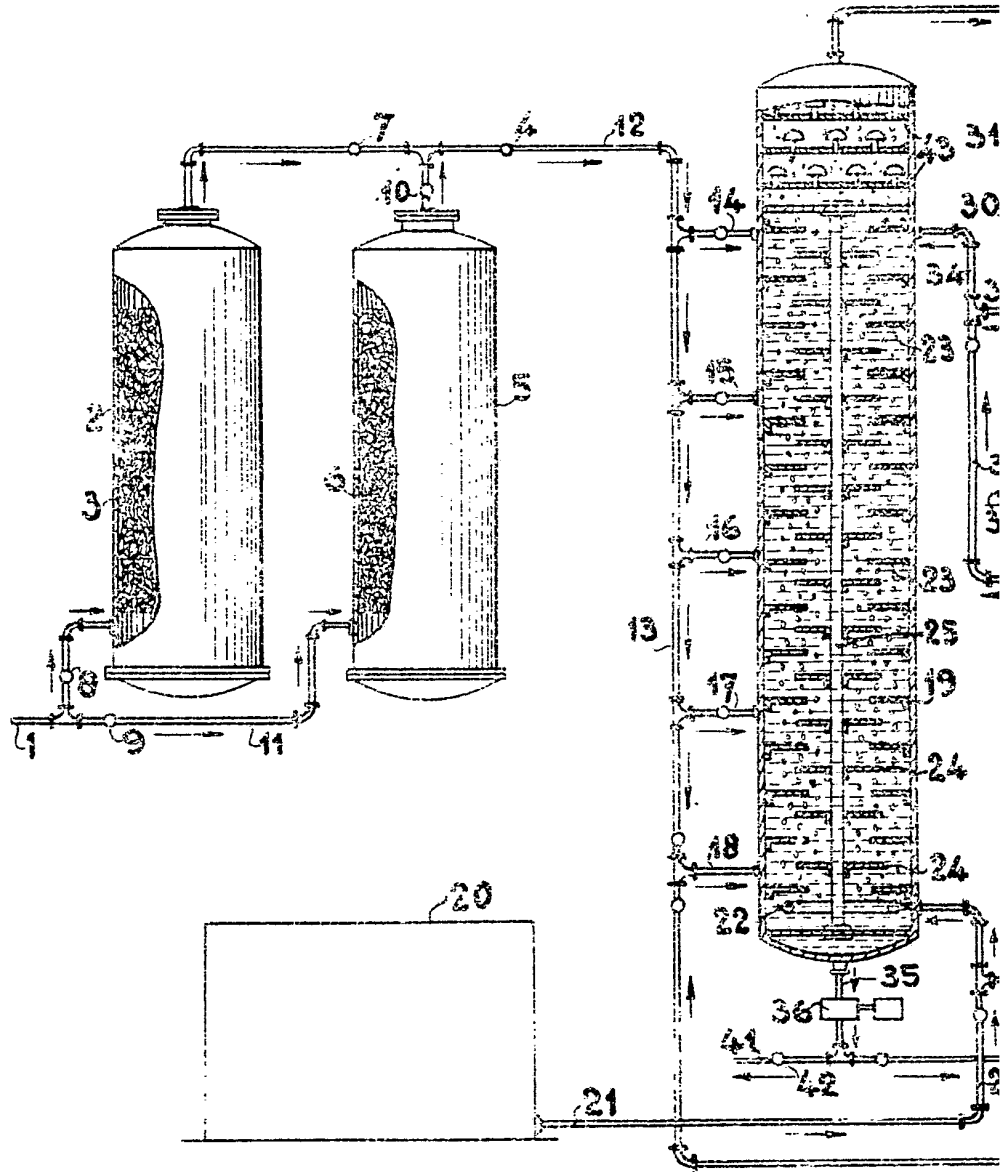
Société dite : N. V. Internationale  
Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij  
(International Hydrocarbon  
Synthesis Company)

Pl. unique



N° 855.378

Société dite : N. V. Int  
Koolwaterstoffen Synthese  
(International Hydro-  
Synthesis Comp



ite : N. V. Internationale  
offen Synthese Maatschappij  
national Hydrocarbon  
nthesis Company)

Pl. unique

