

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 855.515



1588

Perfectionnements à la préparation d'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 31 mai 1939, à 14^h 51^m, à Paris.

Délivré le 12 février 1940. — Publié le 14 mai 1940.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 2 juin 1938. — Déclaration du déposant.)

On a déjà proposé d'effectuer la transformation catalytique du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone en présence d'un milieu liquide et notamment d'une huile obtenue par la transformation d'une certaine quantité des mêmes matières premières précédemment traitées dans des conditions identiques ou analogues, huile dite « propre », contenant une proportion considérable de constituants qui sont à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de température et de pression employées.

On peut faire passer ce milieu liquide soit dans le même sens que les gaz à synthèse, soit à contre-sens. Toutefois, lorsqu'on effectue la transformation à l'échelle industrielle et que, dans un cycle à contre-courant, on emploie comme milieu liquide une huile, par exemple une « huile propre », contenant des constituants à point d'ébullition peu élevé, on se heurte à cette difficulté que la quantité considérable de gaz chauds qui s'écoule à travers le récipient de réaction entraîne facilement lesdits constituants, si bien qu'ils n'existent pas dans les proportions désirables pendant la transformation et que, celle-ci s'effectuant bien plus lente-

ment lorsque seules demeurent présentes les fractions peu volatiles qui demeurent liquides, les rendements par unité d'espace et de temps en produits de transformation désirés sont fortement diminués.

Lorsqu'on fait passer le liquide dans le même sens que les gaz soumis à la réaction est entraîné des constituants volatils du liquide par les gaz se produit dans une mesure bien moindre. Cependant, le maintien d'une température uniforme dans l'ensemble du récipient 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 l'espace catalytique, ce qui fait que vers l'extrémité du récipient de réaction, les constituants volatils se trouvent vaporisés dans une mesure déplorablement large sans qu'il soit possible de les restituer au récipient de réaction, par exemple par condensation à reflux, à contre sens du puissant courant gazeux.

Or on a trouvé que cette réaction en présence d'un milieu liquide, en particulier d'une « huile propre », contenant une forte proportion de constituants qui sont à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de la réaction, peut s'effectuer d'une manière

Prix du fascicule : 10 francs.

très avantageuse en introduisant le milieu liquide dans différentes zones de l'enceinte de réaction par différents points d'introduction distincts situés dans ces zones ou leur voisinage.

Le milieu liquide sera introduit dans les zones de vapeur en quantités calculées et à des températures convenables pour un réglage satisfaisant de la température.

Il est préférable de faire passer le milieu liquide en cycle à travers l'enceinte de réaction. Son introduction dans les diverses zones peut s'effectuer de diverses manières. Par exemple, le fluide en circulation peut être conduit en totalité à travers l'enceinte de réaction, le fluide neuf étant introduit en un ou plusieurs points; cependant, le fluide en circulation peut aussi être divisé en plusieurs portions et introduit ensuite dans l'enceinte de réaction en plusieurs points, du milieu liquide étant alors ajouté en un ou plusieurs de ces points ou même en un ou plusieurs autres.

Lorsqu'on opère de cette manière, on peut faire passer les gaz à synthèse soit dans le même sens que le milieu liquide, soit à contre-sens. Il est préférable d'opérer en courants de même sens.

Le procédé suivant la présente invention permet, malgré l'abondant dégagement de chaleur, de maintenir une température pratiquement uniforme dans l'ensemble de l'enceinte de réaction. On peut, par conséquent, obtenir un très haut rendement par unité de temps et d'espace, surtout lorsqu'on opère sous des pressions relativement élevées, sans observer de réactions secondaires telles que la formation de méthane et de dépôt de carbone et occasionnées par une élévation de la température.

La transformation peut s'effectuer dans les conditions normales de température et de pression, de préférence à des températures comprises entre environ 200 et 420° C. et sous une pression normale élevée, par exemple supérieure à 10 atm. telle que 20, 50, 100, 200, 500, 700 atm. ou plus. Les proportions relatives des gaz primitifs peuvent varier dans de larges limites; d'une façon générale, le rapport entre les quantités de monoxyde de carbone et d'hydrogène est compris entre environ 4:1 et 1:4 (mesuré

volumétriquement), ou mieux entre environ 2:1 et 1:3, par exemple entre environ 1:1 et 1:2. Il est souvent avantageux d'opérer en présence d'un excès de monoxyde de carbone. Des gaz diluants tels que l'anhydride carbonique, l'azote ou le méthane (ou les deux) peuvent également être présents. Le milieu liquide s'ajoutera ordinairement à raison d'environ 0,2 à 5 parties en volume pour 100 parties en volume du gaz primitif (mesuré dans les conditions normales de température et de pression).

Comme produits finalement obtenus à la suite de l'interaction du monoxyde de carbone et de l'hydrogène et abstraction faite d'hydrocarbures gazeux et solides, on recueille principalement des hydrocarbures liquides, cette réaction étant la seule ou la principale de celles qui se produisent dans le procédé suivant la présente invention. Les proportions des divers produits (essence, huile moyenne, huile lubrifiante, cire de paraffine) dans le produit total varient suivant les conditions de réaction employées.

Dans le procédé suivant la présente invention, on utilise ordinairement des catalyseurs disposés à demeure.

On va compléter la description de la présente invention en se référant au dessin ci-annexé.

La fig. 1 représente schématiquement une installation propre à la mise en œuvre du procédé suivant la présente invention, celle-ci ne se limitant cependant pas à l'installation particulière représentée.

Le milieu liquide en circulation est refoulé par la pompe de circulation *f*, à travers l'échangeur de chaleur *b* et le préchauffeur *i*, dans le récipient de réaction *a*. Le gaz à synthèse est introduit en *g*. Le liquide s'échappe en *k* du récipient *a* au même temps que le gaz résiduel et, après avoir traversé l'échangeur de chaleur *b*, il passe dans le refroidisseur *c* et de là dans le séparateur *d* où les constituants liquides (y compris l'eau formée qui se dépose au fond) sont isolés du gaz. On introduit du liquide neuf par les conduites *h* dans diverses zones du récipient de réaction. La portion du liquide qui n'est pas restituée du séparateur *d* par la pompe *f* est soutirée en *l* en même temps que l'eau.

L'exemple ci-après, auquel bien entendu l'invention n'est nullement limitée et où l'on se réfère à la fig. 2 du dessin ci-joint, montrera mieux comment l'invention peut être mise en œuvre.

Exemple. — Le récipient de réaction K est un tube résistant aux hautes pressions, de 150 mm. de diamètre intérieur et de 5,8 m. de hauteur, plein de catalyseur sous forme de fragments de 8 à 12 mm. de grosseur. On prépare ce catalyseur en fondant ou agglutinant du fer en présence de minimales quantités d'oxyde de titane, d'oxyde manganésique et de potasse caustique dans un courant d'oxygène, et on le traite au moyen d'hydrogène à une température de 650° C. avant de l'introduire dans le tube. Dans le récipient de réaction K on introduit par heure, en G, 87 m³ d'un gaz ayant

la composition suivante :

6,0 % de CO ₂ ;
0,4 % de C _n H _{2n} ;
44,8 % de CO;
40,0 % d'H ₂ ;
4,4 % de C _n H _{2n} + 2;
4,4 % de N ₂ .

En même temps que le gaz, on introduit par heure en H, environ 0,6 m³ d'huile qu'on aura préalablement portée à une température d'environ 290° C. dans le préchauffeur W. L'huile et le gaz traversent le récipient K dans le même sens, s'en échappent ensemble en E, s'écoulent à contresens d'huile de circulation plus froide à travers l'échangeur de chaleur A et le refroidisseur D où leur température est abaissée à environ 70 ou 80° C. Dans le séparateur S, l'huile condensée ainsi que la majeure partie de l'eau renfermant de l'alcool qui s'est formée pendant la réaction sont isolées du gaz. L'excès d'huile et l'eau sont soutirés en B tandis que l'huile restante est renvoyée sous forme de milieu de circulation au récipient K par la pompe de circulation P à travers l'échangeur de chaleur A et le préchauffeur d'huile W.

Le milieu de circulation se compose des fractions suivantes, les proportions exprimant des volumes :

18 % bouillant jusqu'à 150° C.,
21 % — de 150 à 200° C.,
33 % — de 200 à 300° C.,

28 % — au-dessus de 300° C.

Lorsque, après l'amorçage de la transformation, la température s'élève à plus de 295 ou 300° C. dans la partie supérieure du récipient K, on soustrait en V une partie de l'huile de circulation et on l'introduit sans préchauffage par un tube R qui est calorifugé jusqu'à son extrémité supérieure et qui fait saillie de 1,5 m. à l'intérieur du récipient de réaction K. Cette admission complémentaire d'huile permet de maintenir dans le récipient de réaction une température uniforme de 280 à 300° C.

Le mélange de gaz de queue et de vapeur d'essence qui quitte le séparateur S est complètement refroidi, ce qui a pour effet de séparer à l'état liquide une grande partie des hydrocarbures du type essence. Le gaz final résiduel obtenu à raison de 50 m³ par heure, présente la composition suivante :

33,4 % de CO ₂ ;
3,0 % de C _n H _{2n} ;
21,0 % de CO;
21,8 % d'H ₂ ;
13,0 % de C _n H _{2n} + 2;
7,8 % de N ₂ .

En le faisant passer sur du charbon actif, on recueille de nouvelles quantités de « gasol » (produit composé principalement d'hydrocarbures à 3 et 4 atomes de carbone et éventuellement de petites quantités de ceux dont la molécule en renferme 5) et d'essence légère; le gaz restant, après élimination de l'anhydride carbonique et au besoin avec adjonction de gaz neuf, peut être amené à réagir de nouveau dans une seconde étape ou bien réintroduit dans la même enceinte de réaction.

Les produits formés avec un rendement de 8,2 kg. par heure se composent de :

25,0 % en poids de « gasol »;
69,0 % en poids d'essence, huile et hydrocarbures solides;
6,0 % en poids d'alcools.

RÉSUMÉ :

1^o Procédé pour transformer catalytiquement au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, en opérant en présence d'un milieu liquide,

- consistant à introduire ce dernier dans diverses zones de l'enceinte de réaction par des points d'introduction distincts situés dans lesdites zones ou à leur voisinage;
- 5 2° Le milieu liquide est introduit dans diverses zones en quantités réglées et à des températures convenables pour un réglage satisfaisant de la température;
- 3° Comme milieu liquide on emploie une
- 10 « huile propre »;
- 4° On emploie une « huile propre » renfermant une proportion considérable de constituants qui sont à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions de la réaction;
- 15 5° On fait passer en cycle le milieu liquide à travers l'enceinte de réaction;
- 6° On fait passer le milieu liquide à travers l'enceinte de réaction dans le même sens que le gaz à transformer ou à contresens;
- 20 7° On effectue la transformation en présence de catalyseurs disposés à demeure dans le récipient de réaction;
- 8° On transforme des gaz à synthèse dans lesquels le rapport en volume du monoxyde
- 25 de carbone à l'hydrogène est compris entre environ 4:1 et 1:4, de préférence entre environ 2:1 et 1:3;
- 9° On transforme des gaz à synthèse dans lesquels le rapport en volume du monoxyde de carbone à l'hydrogène est compris entre 30 environ 1:1 et 1:2;
- 10° On effectue la transformation à des températures comprises entre environ 200 et 420° C.;
- 11° On effectue la transformation sous 35 des pressions comprises entre environ 10 et 700 atm. ou plus;
- 12° On effectue la transformation sous la pression normale ou à son voisinage;
- 13° A titre de produits industriels nou- 40 veaux, les hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone préparés par le procédé ci-dessus défini.

Société dite :

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

Per procuraatius :

BLANCK.

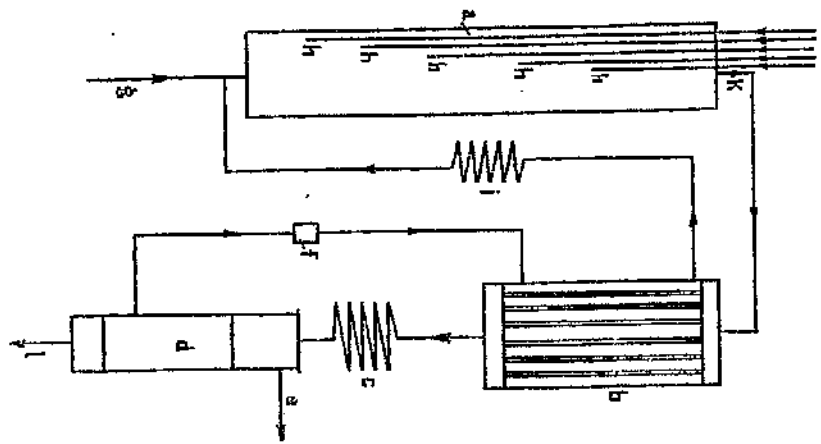


FIG. 1

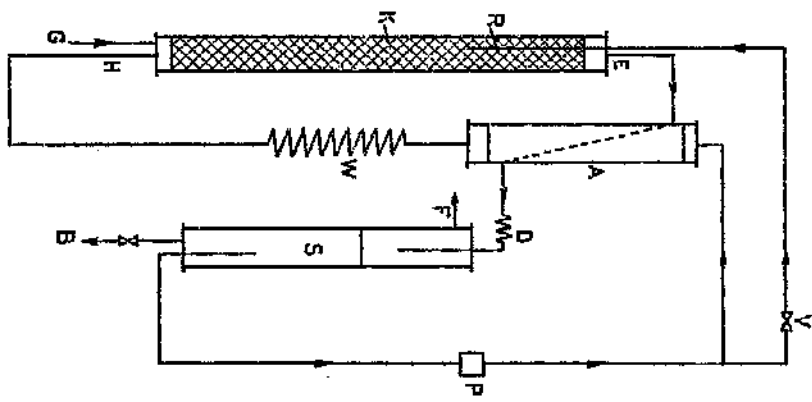


FIG. 2

FIG. 1

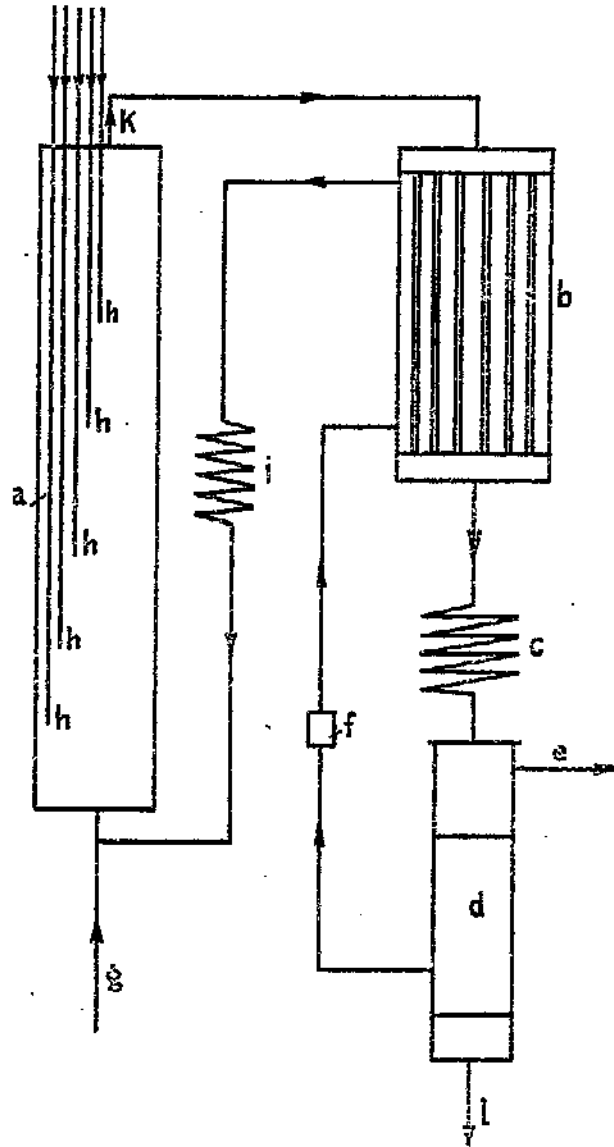


FIG. 2

