

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 862.171

Procédé pour la production d'hydrocarbures par conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et produits obtenus par ce procédé.

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

Demandé le 8 décembre 1939, à 17 heures, par poste.

Délivré le 30 novembre 1940. — Publié le 28 février 1941.

La présente invention est relative à un procédé pour produire par conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène, des hydrocarbures dont la molécule contient plus
5 d'un atome de carbone.

Dans ce procédé, on fait passer les gaz de départ sur un catalyseur, à des températures élevées, et jusqu'à présent il était d'usage courant de continuer le traitement jusqu'à
10 ce que les gaz de départ se convertissent en hydrocarbures aussi complètement que possible. On a trouvé antérieurement, par de nombreux essais exécutés avec des vitesses différentes des gaz de départ, qu'on obtient
15 la meilleure conversion des gaz de départ en opérant avec une quantité de gaz de départ d'environ 100 mètres cubes par mètre cube de catalyseur et par heure, quand les opérations sont exécutées à des températures
20 comprises entre 150 et 350° C. et quand on emploie des catalyseurs contenant du cobalt, du nickel ou du fer ou des mélanges de ces métaux, éventuellement de concert avec des matières catalytiques supplémentaires, comme l'oxyde de thorium et
25 l'oxyde de magnésium, et avec des supports, comme la terre de diatomées, la pierre ponce et le gel de silice.

On a déjà proposé, pour améliorer le rendement en hydrocarbures dont la molécule

contient plus d'un atome de carbone, c'est-à-dire accroître la quantité de ces produits par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène, d'opérer en deux étages de conversion, ou davantage, raccordés en série, et
35 d'éliminer des produits de la réaction, après chaque étage de conversion, la totalité ou une partie des hydrocarbures formés.

Dans le ou les premiers étages, on exécute une conversion incomplète du mélange
40 d'oxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures et ce n'est que dans le dernier étage que l'on convertit complètement, si on le désire, le résidu d'oxyde de carbone et d'hydrogène.
45

Toutefois, selon cette proposition, le régime spécifique de circulation des gaz de départ calculé pour l'ensemble de la quantité de catalyseur, c'est-à-dire le régime de circulation exprimé par le volume de gaz initial
50 par heure divisé par le volume total du catalyseur, n'était pas différent du régime spécifique de circulation employé quand on opère en un seul étage.

Or, on a trouvé qu'en opérant en plusieurs
65 étages, on peut augmenter notablement le débit d'hydrocarbures désirés, c'est-à-dire la quantité de ces produits débitée par heure par unité de volume de catalyseur, en accroissant le régime de circulation des gaz
60

Prix du fascicule : 10 francs.

de départ, dans chaque étage, dans une mesure telle qu'un plus notable accroissement du régime de circulation ne procure plus d'augmentation sensible dudit débit.

- 5 Lorsqu'on opère dans des conditions donnant le débit optimum d'hydrocarbures dont la molécule contient plus d'un atome de carbone, on obtient aussi, en général, un débit optimum de produits liquides.
- 10 Lorsque, conformément à la présente invention, on porte le régime de circulation des gaz de départ, dans chaque étage, à un multiple du régime employé jusqu'ici, le rendement en produits désirés, calculé par
- 15 rapport à la quantité de gaz introduits, diminue, mais le débit de ces produits, par heure, rapporté à l'unité de quantité de catalyseur, augmente néanmoins jusqu'à une certaine limite. Lorsqu'on accroît encore da-
- 20 vantage le régime de circulation des gaz, le débit des produits désirés diminue à nouveau légèrement.

- Lorsqu'on opère dans les conditions donnant le débit utile optimum, de légers changements du régime de circulation employé
- 25 n'ont guère pour résultat un sensible changement du débit utile et de ce fait, même en cas de faibles variations de l'alimentation de gaz, comme il peut s'en produire en pratique, on obtient un débit constant du produit désiré. Le régime de circulation des
- 30 gaz pour lequel on obtient le débit utile optimum rapporté à l'unité de quantité de catalyseur varie avec l'activité du catalyseur, la température, la pression et la construction des appareils. Généralement, des régimes de circulation de 200 à 600 mètres
- 35 cubes par mètre cube de catalyseur et par heure donnent les résultats voulus et on emploie de préférence trois étages ou davan-
- 40 tage.

- En opérant en plusieurs étages aux régimes de circulation précités, on peut diminuer notablement la quantité de catalyseur
- 45 à employer en vue de l'obtention d'un certain débit des produits désirés, en comparaison du procédé où la conversion est exécutée en un seul étage ou en plusieurs étages aux régimes de circulation employés jus-
- 50 qu'ici. De préférence, les hydrocarbures liquides formés dans les différents étages sont séparés par refroidissement, après chaque

étage, d'avec les produits sortants. Les gaz provenant du premier récipient de conversion, qui ont été débarrassés des constituants

55 liquides (par exemple par refroidissement à environ 30° C.) peuvent être envoyés, eu égard à la diminution de volume qui a eu lieu, dans un récipient de conversion de plus

60 faibles dimensions, et le troisième récipient peut, à son tour, être plus petit que le deuxième, et ainsi de suite. Chacun des récipients peut être divisé en tout nombre voulu de compartiments distinct raccordés en pa-

65 rallèle.

Toutefois, il est aussi possible de faire en sorte que les hydrocarbures qui ont été formés dans un des récipients de conversion passent entièrement ou partiellement, de concert avec les gaz non convertis, dans le

70 récipient de conversion suivant.

Les régimes de circulation accrus qu'il faut employer conformément à l'invention, peuvent aussi être obtenus par recirculation d'une partie des gaz provenant des récipients

75 de réaction. De préférence, on s'abstient d'éliminer les hydrocarbures contenus dans les gaz à recirculer.

En général, la durée de contact des gaz réactifs dans un compartiment de conversion

80 distinct est supérieure à six secondes, même quand on fait recirculer une partie des gaz.

On peut aussi accroître le régime de circulation dans les différents récipients de conversion en ajoutant du gaz frais en amont

85 de l'entrée du courant de gaz principal dans le récipient ou en un ou plusieurs points compris entre l'entrée et la sortie du courant de gaz principal. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire que le deuxième récipient

90 et les récipients suivants aient de plus faibles dimensions et il est alors possible d'opérer avec des récipients de même grandeur.

Il n'est pas nécessaire que les gaz traversent le deuxième récipient de conversion

95 et les suivants au même régime de circulation que le premier récipient. Il se peut que des régimes de circulation moindres soient plus avantageux. Il n'est pas nécessaire non plus que les autres conditions de

100 réaction, telles que la température, la pression ou l'activité du catalyseur, régnant dans les étages subséquents, soient les mêmes que dans les étages précédents.

Le refroidissement des récipients de conversion, qui est nécessaire en raison de la réaction exothermique, est de préférence exécuté par échange thermique indirect avec un agent de refroidissement qui est en contact avec les parois des récipients de conversion. On peut employer les fluides de refroidissement usuels, comme par exemple l'eau bouillante ou l'huile, soumis à une pression appropriée. Un refroidissement supplémentaire peut être produit en ajoutant aux substances en voie de conversion un gaz froid, par exemple de l'hydrogène froid ou de l'oxyde de carbone froid ou leurs mélanges, ou encore un gaz inerte froid.

Le procédé peut être exécuté à la pression ordinaire ou à une pression plus élevée, par exemple à une pression comprise entre 10 et 30 atmosphères, ou encore à de fortes pressions, de l'ordre de 100 atmosphères ou davantage. Les températures de réaction sont comprises entre 150 et 350° C., de préférence entre 160 et 250° C. Le procédé n'est point limité à une construction déterminée des récipients de conversion. On peut employer les catalyseurs usuels, par exemple ceux préparés par précipitation, frittage, fusion ou opérations analogues.

Les exemples suivants illustrent plus en détail la nature de la présente invention et la façon dont on peut la mettre à exécution en pratique, mais il doit être entendu que l'invention n'est pas limitée à ces exemples.

Exemple 1. — On prend un gaz composé de 28 % d'oxyde de carbone, 57 % d'hydrogène et 15 % de gaz d'accompagnement et on le fait passer, sous 10 atmosphères et à 195° C., sur un catalyseur, constitué de 85 parties de cobalt et 15 parties d'oxyde de thorium supportés sur 85 parties de terre de diatomées, à un régime de circulation de 110 mètres cubes de gaz par mètre cube de catalyseur et par heure. On obtient un rendement de 100 grammes d'hydrocarbures liquides par mètre cube du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Quand on porte le régime de circulation du gaz de départ à 400 mètres cubes par mètre cube de catalyseur et par heure, le rendement est de 40 grammes par mètre cube du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Dans le premier cas, on obtient pour

110 mètres cubes de gaz frais, ou par mètre cube de catalyseur, 9,35 kilogrammes de produits liquides, tandis que dans le second cas on obtient pour 400 mètres cubes de gaz frais, ou par mètre cube de catalyseur, 13,6 kilogrammes de produits liquides. Par conséquent, dans le premier cas, il faut employer une quantité de catalyseur supérieure de 45 % pour obtenir le même débit utile.

Le gaz restant dans le second cas a, après avoir été débarrassé des produits liquides, un volume de 79 % de celui du gaz frais. On le fait passer, à un régime de circulation de 400 mètres cubes par mètre cube de catalyseur et par heure, dans un deuxième récipient de conversion dont le volume de catalyseur ne représente que 79 % du volume de catalyseur du premier récipient. De cette manière, on forme une nouvelle quantité de 12,6 kilogrammes de produits liquides par mètre cube de catalyseur.

Le gaz quittant le deuxième récipient, et ayant un volume de 64 % de celui du gaz frais est envoyé, après élimination des constituants liquides, au même régime de circulation par mètre cube de catalyseur, à travers un troisième récipient de circulation dont le volume de catalyseur représente 64 % de celui du premier récipient. On forme ainsi une nouvelle quantité de 11,4 kilogrammes de produits liquides par mètre cube de catalyseur.

Le gaz sortant du troisième récipient et ayant un volume de 53 % de celui du gaz frais est envoyé, après élimination des constituants liquides, au même régime de circulation par mètre cube de catalyseur, à travers un quatrième récipient de conversion dont le volume de catalyseur mesure 53 % de celui du premier récipient. On forme ainsi une nouvelle quantité de 10,1 kilogrammes de produits liquides par mètre cube de catalyseur.

En tout, on obtient dans les quatre récipients, à l'aide de 2,96 mètres cubes de catalyseur, 36,22 kilogrammes de produits liquides par heure, ou 12,2 kilogrammes par mètre cube de catalyseur, c'est-à-dire 30,5 % de produits liquides de plus que dans le premier cas. Pour produire la même quantité d'hydrocarbures que dans le premier

cas, le volume de catalyseur requis dans le second cas peut être de 23 % plus petit que dans le premier cas.

Dans les deux cas, la chaleur engendrée au cours de la conversion est éliminée en refroidissant les récipients de conversion.

Exemple 2. — On prend un gaz contenant 28 % d'oxyde de carbone et 57 % d'hydrogène et on le fait passer, à une température de 195° C. et à un régime de circulation de 300 mètres cubes par mètre cube de catalyseur et par heure, dans un récipient ou compartiment de 1,18 mètres cubes rempli d'un catalyseur constitué de 46 % de cobalt, 8 % d'oxyde de magnésium et 46 % de terre de diatomées, et subséquemment, après séparation des constituants liquides formés, dans un second récipient de 1 mètre cube, rempli du même catalyseur. Le régime de circulation dans le second récipient n'est alors que de 261,5 mètres cubes de gaz par mètre cube de volume de catalyseur, en comparaison de 300 mètres cubes dans le premier récipient. Le rendement total est de 10,6 kilogrammes de produits liquides. En ajoutant du gaz frais en amont du second récipient de conversion, à raison de 15 % des gaz débarrassés des constituants liquides et arrivant du premier récipient, on obtient aussi dans le second récipient le régime de circulation optimum de 300 mètres cubes par mètre cube de volume de catalyseur et par heure et on augmente ainsi de 0,6 kilogramme le rendement total.

Dans les deux cas, l'excédent de chaleur dégagé au cours de la conversion est éliminé en refroidissant les récipients de conversion.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire par conversion

d'oxyde de carbone et d'hydrogène des hydrocarbures dont la molécule contient plus d'un atome de carbone, en opérant dans des étages raccordés en série et en éliminant des produits de la réaction, après chaque étage, la totalité ou une partie des hydrocarbures formés, caractérisé en ce qu'on accroît le régime de circulation des gaz de départ, dans chaque étage, dans une mesure telle qu'un plus notable accroissement du régime de circulation n'ait plus pour effet d'augmenter sensiblement la quantité des hydrocarbures désirés débitée par heure par unité de volume du catalyseur;

2° On emploie dans chaque étage des régimes de circulation de gaz de 200 à 600 mètres cubes par mètre cube de catalyseur et par heure;

3° On utilise des récipients successifs dont le volume décroît en proportion du décroissement du volume des gaz introduits dans chaque étage;

4° On opère dans des récipients de conversion de même grandeur et on ajoute du gaz frais en amont de l'entrée du courant de gaz principal dans le récipient de conversion ou en un ou plusieurs points compris entre l'entrée et la sortie du courant de gaz principal;

5° On fait recirculer une partie des gaz non convertis;

6° On opère en trois étages ou davantage.

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

Par procuration :

BLÉTRY.