

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 915.583

Procédé de réaction de l'hydrogène avec les oxydes de carbone.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 8 octobre 1945, à 14<sup>h</sup> 32<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 22 juillet 1946. — Publié le 12 novembre 1946.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 17 décembre 1940, aux noms de MM. Donald L. CAMPBELL et Frank T. BARR. — Déclaration des déposants.)

L'invention concerne plus particulièrement les procédés qui comportent des réactions de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, telles que la préparation du méthanol et autres alcools, du

5

- synthol - et mélanges analogues d'hydrocarbures liquides et de composés oxygénés.

Cependant l'invention concerne spécialement la préparation des éléments d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la

10

molécule par un procédé qui comporte l'hydrogénation d'oxydes du carbone et dans lequel la réaction exothermique rapide est réglée de façon que la température de la réaction ne varie pas en dehors de l'intervalle critique déterminé

15

des températures, et que par suite on obtienne des rendements plus forts en produits de qualité supérieure. Suivant l'invention, on règle la température de la réaction dans l'intervalle voulu en employant un catalyseur en poudre

20

et en suspension et des zones de réaction tubulaires fonctionnant dans des conditions permettant d'éliminer la chaleur de la réaction par un fluide de refroidissement circulant en dehors des zones de réaction tubulaires.

25

Divers moyens sont connus pour conduire diverses réactions chimiques exothermiques et éliminer la chaleur de la réaction. Ces procédés consistent généralement à faire circuler des liquides de refroidissement en dedans ou en

30

dehors de la zone de la réaction. Quoique ces

procédés de réglage et de commande de la température donnent complètement satisfaction dans la plupart des opérations, ils ne sont pas entièrement satisfaisants lorsqu'il s'agit de régler les températures dans l'intervalle critique

35

étroit des températures qui interviennent dans l'hydrogénation des oxydes du carbone. Dans les opérations de cette nature, il s'établit un gradient de température dans le trajet de la circulation des gaz de synthèse, de sorte que

40

ceux-ci sont relativement froids au voisinage du fluide de refroidissement extérieur par rapport à ceux qui se trouvent dans la zone centrale

45

du courant de circulation. Ces inconvénients résultant du défaut d'un réglage approprié de la température sont particulièrement graves

50

dans les opérations qui comportent la préparation des éléments d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule

par hydrogénation des oxydes du carbone.

Par suite, il est de pratique courante de faire usage, dans les opérations de cette nature, pour remédier aux inconvénients précités et régler la température d'une manière satisfaisante dans la zone de la réaction, de zones de réaction de

55

diamètres relativement faibles, ou de zones tubulaires garnies d'un catalyseur approprié. Ces

zones de réaction consistent généralement dans des tubes parallèles de diamètre relativement

faible situés dans une zone relativement grande.

60

dans laquelle on peut faire circuler un fluide de refroidissement, ou dans des éléments formés chacun d'un tube monté concentriquement dans un tube ou chambre de plus grand diamètre, l'espace intermédiaire étant relativement étroit. L'élimination indirecte de la chaleur de la réaction s'effectue en introduisant un fluide de refroidissement dans la zone située entre les divers tubes ou dans le tube intérieur des éléments tubulaires concentriques pourvu que le catalyseur se trouve entre les tubes. Quoiqu'ainsi qu'il a été dit, on puisse, dans une opération de cette nature, régler dans certaines conditions, d'une manière satisfaisante, la température de la réaction, ce moyen a un inconvénient par lui-même du fait qu'en raison de la nécessité d'employer des tubes de diamètre relativement faible, la capacité de l'installation est relativement faible. Il en résulte une notable augmentation du prix de revient des opérations de cette nature qui, dans certains cas, les rend industriellement anti-économiques.

Par exemple dans les opérations par lesquelles on prépare des éléments d'hydrocarbures à point d'ébullition relativement élevé, en partant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, il est indispensable que la température ne varie pas sensiblement à partir de la température déterminée à laquelle on opère. De même il est préférable que la chaleur de la réaction soit éliminée au fur et à mesure de son dégagement dans la zone de la réaction, généralement au moyen d'un tube réfrigérant circulant en dehors de la paroi. Une augmentation de la température ne dépassant pas 3 à 5,5°C donne souvent lieu à une augmentation de la vitesse de la réaction telle que la température croît démesurément. Lorsqu'il en est ainsi, la réaction se transforme rapidement en une synthèse du méthane et de produits indésirables, à l'exclusion totale des produits d'hydrocarbures liquides qu'on désire obtenir. Il est donc extrêmement désirable de maintenir la température sensiblement uniforme et constante dans toute la zone de la réaction et au moins de façon qu'elle ne varie pas de plus de 3°C environ. On peut arriver à ce résultat suivant l'invention, qui consiste à utiliser un catalyseur en poudre et en suspension, et à éliminer immédiatement la chaleur de la réaction indirectement le long du parcours de la circulation des gaz de la réaction dans les zones de la réaction, en fai-

sant circuler un fluide de refroidissement en dehors de ces zones. Le catalyseur en poudre et en suspension fonctionne de façon à rendre cette forme d'élimination de la chaleur aussi parfaite que possible. De plus, l'invention permet de faire usage de tubes dont le diamètre est sensiblement plus grand que celui des tubes de 12,7 mm. employés jusqu'à présent, si on applique ce procédé avantageux d'élimination de la chaleur de la réaction. Suivant l'invention, les tubes de la réaction peuvent avoir des diamètres supérieurs à 12,7 mm., par exemple de 37 à 101 mm. ou atteignant même 203 mm.

Le procédé suivant l'invention est facile à comprendre en se reportant au dessin ci-joint, qui en représente diverses variantes. Pour faciliter la description, on suppose que les gaz de synthèse consistent en hydrogène et oxydes du carbone et que l'opération est conduite dans des conditions de température et de pression convenant à la préparation d'éléments d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule et dont les points d'ébullition sont compris dans l'intervalle de ceux des combustibles pour moteurs. Les gaz de synthèse sont introduits dans l'installation par le tuyau 1. Ils sont comprimés, s'il y a lieu, par un compresseur 2, passent dans une zone de chauffage 3, qui peut consister dans un dispositif de chauffage quelconque approprié, tel que des échangeurs de chaleur et organes analogues et sont introduits dans la zone de mélange 5 par le tuyau 6. Les gaz de synthèse se mélangent dans cette zone de mélange 5 avec un catalyseur de synthèse approprié qui, pour faciliter la description, est supposé être un catalyseur de cobalt en poudre déposé sur un support siliceux. Ce catalyseur est un catalyseur en poudre dont les particules ont une grosseur passant au tamis de 200 à 400 mailles environ et sort du réservoir de catalyseur 7 au moyen d'un distributeur à étoile 8, ou d'un dispositif équivalent et est introduit dans les gaz de synthèse chauffés. Les gaz de synthèse qui contiennent en suspension le catalyseur en poudre sortent de la zone de mélange 5 par le tuyau 9 et sont introduits dans la chambre de synthèse 10, qui comporte une série parallèle de zones de réaction tubulaires 11. Ces gaz contenant en suspension le catalyseur en poudre circulent de bas en haut dans les zones de synthèse 11 et sortent

à la partie supérieure de la chambre de synthèse 10 par le tuyau 12. Les conditions de température et de pression sont réglées de façon à obtenir le rendement maximum en produits  
 5 cherchés. La chaleur de la réaction est éliminée en faisant circuler un fluide de refroidissement en dehors de ces zones de réaction 11, dans l'espace 13. Le fluide de refroidissement entre par le tuyau 14 et sort par le tuyau 15.  
 10 Les gaz de la réaction contenant le catalyseur en suspension, sortant par la partie supérieure de la chambre par le tuyau 12, sont introduits dans la zone de séparation 16, qui fait partie intégrante du réservoir de catalyseur 7. La zone de séparation 16 peut comporter un type centrifuge de séparateur ou autre  
 15 dispositif quelconque équivalent servant à éliminer le catalyseur en suspension des gaz de la réaction. La presque totalité du catalyseur en suspension est éliminée des gaz de la réaction  
 20 dans la zone de séparation 16 et tombe de haut en bas dans le réservoir de catalyseur 7. Les gaz de la réaction, sensiblement débarrassés du catalyseur en suspension, sortent par le tuyau  
 25 17 et passent en série dans des séparateurs cyclone ou équivalents 20 et 21 par les tuyaux respectifs 18 et 19. Les gaz de la réaction sont débarrassés à peu près complètement, dans ces zones de séparation, du catalyseur en suspension,  
 30 qui en sort par les tuyaux 24 et 25 et revient dans le réservoir de catalyseur 7. Les gaz de la réaction, à peu près débarrassés du catalyseur en suspension, sortent de la partie supérieure de la zone de séparation 21 par le tuyau 26,  
 35 passent dans la zone de refroidissement 27 et sont introduits dans la zone de séparation 28 par le tuyau 29. La fraction condensée sort de la zone de séparation 28 par le tuyau 30 et passe dans une zone de séparation à basse  
 40 pression 31, d'où le produit liquide sort par le tuyau 32. Dans certaines conditions, il est avantageux de filtrer ce produit pour recueillir le catalyseur non complètement éliminé dans les zones de séparation. Les produits à l'état de  
 45 vapeur sortent de la zone de séparation 31 par le tuyau 33 et sont traités d'une manière quelconque, à volonté. On peut faire passer cette fraction dans une zone d'absorption ou équivalente pour recueillir d'une manière plus complète  
 50 les éléments d'hydrocarbures qu'on désire obtenir. Le produit à l'état de vapeur sortant à la partie supérieure de la zone de séparation

28, est traité de la même manière pour recueillir d'une façon complète dans les produits à l'état de vapeur les éléments d'hydrocarbures  
 55 qu'on désire obtenir. Ce résultat est obtenu de préférence en faisant passer le produit à l'état de vapeur dans une zone d'absorption ordinaire de l'huile, qui est désignée par 34. Les éléments d'hydrocarbures qu'on désire obtenir se  
 60 séparent des vapeurs dans cette zone d'absorption 34 et sortent de l'installation par le tuyau 38. Le produit à l'état de vapeur non condensé, débarrassé des éléments d'hydrocarbures qu'on désire obtenir, peut sortir de l'installation  
 65 par le tuyau 35, ou être comprimé s'il y a lieu par le compresseur 36, et subir un recyclage partiel dans l'installation par le tuyau 37.

Le procédé suivant l'invention peut subir de nombreuses variantes. Dans son essence, l'invention  
 70 consiste à employer un catalyseur en poudre en suspension dans une zone de réaction tubulaire et à éliminer immédiatement la chaleur de la réaction le long du trajet de la circulation des gaz, à travers les parois de la zone de réaction.  
 75 Dans certaines conditions, il peut être avantageux d'appliquer, en combinaison avec le procédé suivant l'invention d'élimination de la chaleur exothermique, d'autres procédés consistant par exemple à éliminer la chaleur de la  
 80 réaction en l'absorbant sous forme de chaleur sensible du catalyseur. En opérant suivant l'invention, il est possible de régler directement la température dans l'intervalle très étroit voulu et d'empêcher ainsi les réactions secondaires  
 85 indésirables et nuisibles. Quoique le procédé puisse être adapté à l'élimination de la chaleur exothermique de la réaction et au maintien d'une température sensiblement constante dans une réaction chimique d'un type quelconque, il convient  
 90 particulièrement aux opérations de préparation des éléments d'hydrocarbures à point d'ébullition relativement élevé, en partant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, et des composés annexes produits par cette réaction.  
 95 Ces réactions peuvent être conduites dans diverses conditions de température et de pression, suivant la nature des gaz de la charge et le rendement du produit spécial qu'on désire obtenir. Cependant, d'une manière générale, dans  
 100 une opération de préparation des éléments d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule, la température de la réaction doit être comprise de préférence dans

l'intervalle d'environ 188 à 210° C. environ. Pour obtenir des rendements satisfaisants du produit cherché, il est indispensable que la variation de la température, à partir de la température à laquelle on opère, ne dépasse pas 5,5° C. et de préférence 3° C. On obtient des résultats extrêmement avantageux lorsque la température reste sensiblement constante dans toute la zone de réaction.

Cependant il doit être bien entendu que, puisqu'on obtient toujours des températures de réaction plus uniformes suivant l'invention, la variation de température réglée, dans certaines opérations, peut être supérieure à la valeur critique de 5,5° C., indiquée d'habitude pour les opérations avec une couche de catalyseur fixe, sans que la température croisse indéfiniment. Quoique le procédé par lui-même permette d'obtenir des résultats exceptionnellement avantageux qui découlent par eux-mêmes du maintien d'une température sensiblement constante dans toute la zone de la réaction, il peut être appliqué à des opérations dans lesquelles la variation de la température dans la chambre de réaction peut être comprise par exemple entre 5,5 et 28° C., la limite exacte dépendant des conditions dans lesquelles on opère, de l'activité du catalyseur, etc.

On peut employer un catalyseur quelconque approprié, facilitant la réaction entre l'hydrogène et les oxydes du carbone, aux températures et pressions auxquelles on opère. Des catalyseurs appropriés sont, par exemple: le cérium, chrome, cobalt, manganèse, osmium, palladium, étain, zinc, fer ou oxydes ou autres composés de ces métaux. On peut employer des mélanges de ces catalyseurs ou les imprégner avec des agents appropriés augmentant leur efficacité ou leur force. Les catalyseurs sont à l'état de poudre et de préférence en grains de grosseurs passant au tamis de 200 à 400 mailles.

Lorsqu'on conduit l'opération suivant le procédé de l'invention, la presque totalité de la chaleur de la réaction est immédiatement éliminée à travers la paroi des tubes de la zone de réaction dans la double enveloppe de refroidissement entourant la zone de réaction catalytique au fur et à mesure du passage des gaz circulant dans la zone. La chaleur de la réaction est éliminée d'une manière efficace et économique étant donné qu'on obtient des taux de transmission de chaleur aussi avantageux que possible du

fait de la turbulence des gaz de la réaction du catalyseur en poudre, de façon à éviter complètement les surchauffes locales et à rendre la température uniforme dans le trajet des gaz en circulation. Il est donc possible d'employer des zones de réaction de diamètre relativement grand en augmentant ainsi notablement la capacité et le débit de l'installation. Le procédé suivant l'invention permet aussi de régler indépendamment la durée de contact et la concentration du catalyseur, d'où résultent de meilleurs rendements en produits de qualité supérieure.

résumé :

A. Procédé de préparation de produits de réaction contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule par une opération consistant à faire réagir l'hydrogène et des oxydes de carbone, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On fait passer les gaz de synthèse consistant en hydrogène et en oxydes du carbone et contenant un catalyseur en poudre en suspension, dans une zone de réaction, dans des conditions de température et de pression provoquant la réaction des oxydes du carbone et de l'hydrogène, on élimine la chaleur exothermique de la réaction immédiatement au fur et à mesure de son dégagement le long du trajet des gaz en circulation dans la zone de réaction, à travers les parois de cette zone, en faisant circuler un fluide de refroidissement en dehors des parois de la zone de réaction :

2° La zone de réaction est relativement longue et relativement étroite :

3° Elle a un diamètre compris entre environ 12,7 et 203 mm. :

4° Le procédé consiste dans l'hydrogénation des oxydes du carbone dans des conditions de température et de pression convenant à la formation d'éléments d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule ;

5° La zone de réaction a un diamètre compris entre 12,7 et 101 mm.

B. A titre de produits industriels nouveaux, les éléments d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule, préparés par le procédé précité.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

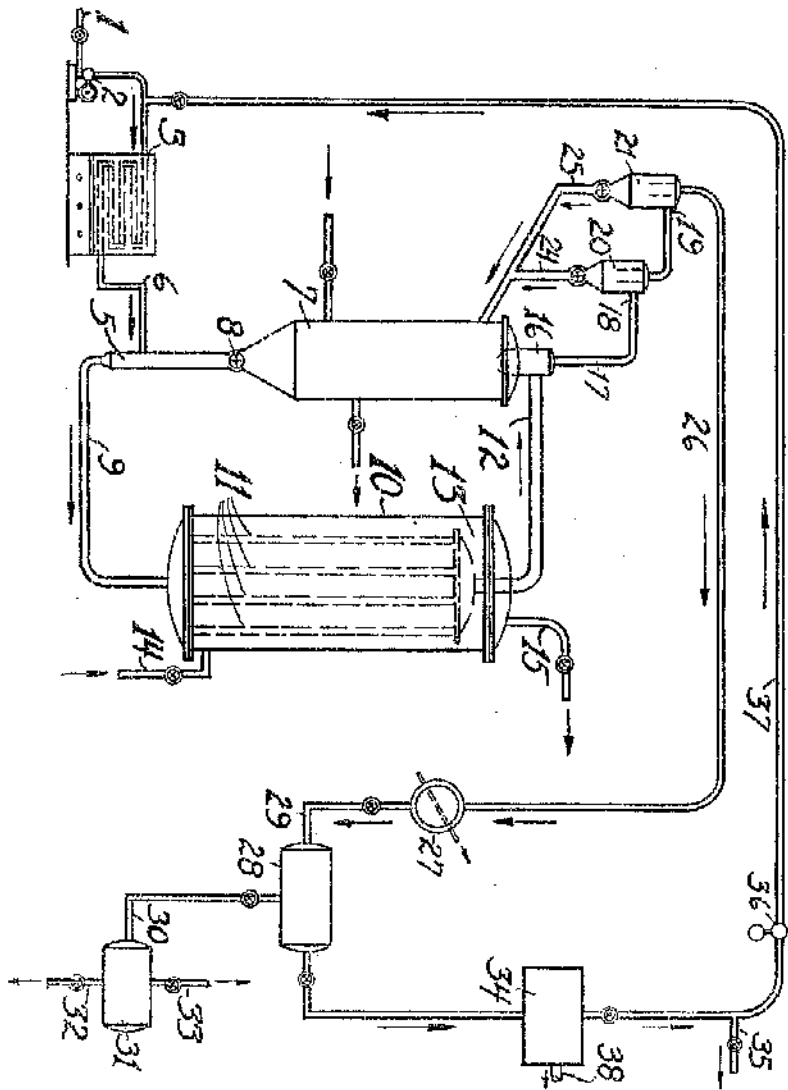
Par procuration :

SIGNOR et RINCY.

N° 915.683

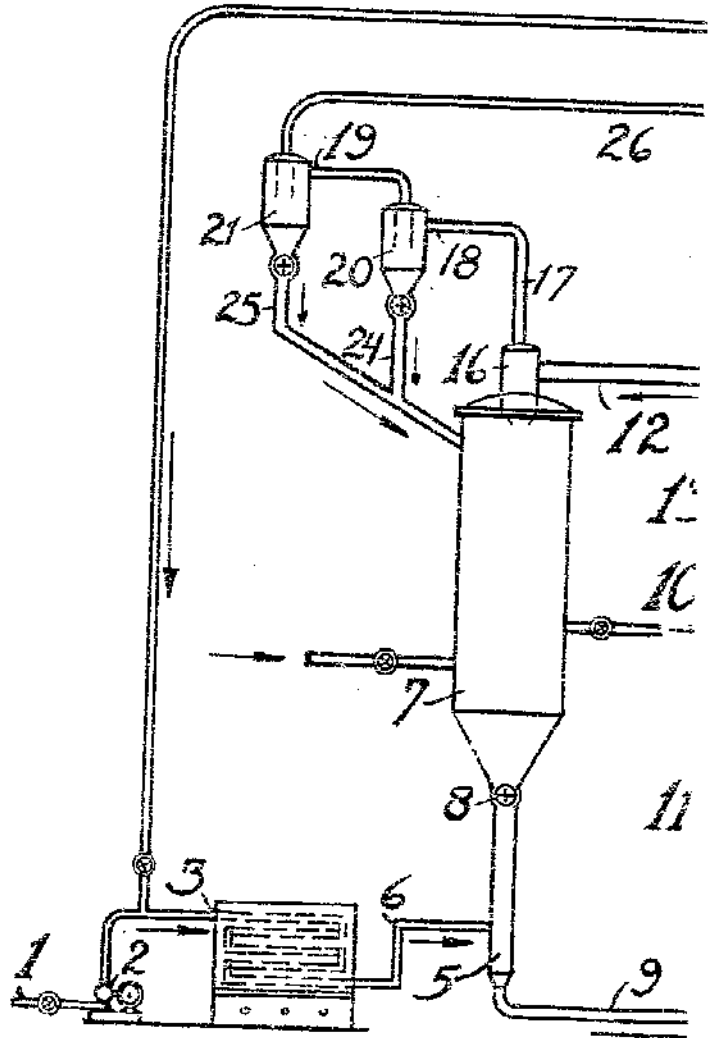
Société dite :  
Standard Oil Development Company

Pi. unique



N° 915.583

Standard C



Société dite :

Pl. unique

Standard Oil Development Company

