

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

3661

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 788.286

Procédé pour augmenter le rendement de la synthèse catalytique d'hydrocarbures aliphatiques.

Société dite : STUDIEN-UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 3 avril 1935, à 16^h 16^m, à Paris.

Délivré le 29 juillet 1935. — Publié le 7 octobre 1935.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 25 avril 1934. — Déclaration du déposant.)

La synthèse catalytique d'hydrocarbures aliphatiques à partir des oxydes de carbone et d'hydrogène est déjà connue voir par exemple les brevets allemands 484-387 du 5 22 juillet 1925, 524.468 du 2 novembre 1926, 531.004 du 7 août 1925, 567.069 du 15 septembre 1926, et 571.898 du 10 décembre 1930. Or, on a trouvé en premier lieu, qu'avec une composition appropriée du mélange gazeux, par exemple, une partie d'oxyde de carbone et deux parties d'hydrogène, en faisant passer une fois sur une bonne masse de contact, par exemple à 190° et avec une vitesse de passage pas 15 trop élevée, on peut transformer tout l'oxyde de carbone en hydrocarbure. Il en résulte, ainsi que l'indiquent la théorie et la pratique, qu'il n'y a aucune raison en soi pour travailler avec plusieurs stades, car 20 la situation d'équilibre aux basses températures se trouve complètement du côté des hydrocarbures. La question est cependant autre, comme par exemple, dans le cas de la synthèse de l'ammoniaque lorsque, 25 à la température de réaction relativement élevée nécessaire, pour des raisons d'équilibre chimique, on ne peut toujours transformer qu'une partie du mélange d'azote ou d'hydrogène en ammoniaque. En ce cas, 30 il faut travailler avec plusieurs stades en

enlevant les produits de la réaction, ce qui se fait, en pratique, par mise en circulation sur la masse de contact.

D'autre part, on a encore constaté que l'on peut obtenir un rendement sensible- 35 ment meilleur en hydrocarbures aliphatiques qui renferment plus d'un atome de carbone dans la molécule, en particulier en hydrocarbures liquides et en hydrocarbures facilement liquéfiables lorsque l'on 40 travaille à plusieurs stades, deux au moins, et qu'entre temps, on retire du gaz seulement l'huile ou l'eau de la réaction ou encore l'essence et les hydrocarbures bouillant encore plus facile- 45 ment, en ayant soin, dans les premiers stades, en maintenant basse la température, ou grâce à une vitesse de circulation élevée ou grâce à une quantité insuffisante d'hydrogène ou du fait de l'une quelconque des 50 combinaisons de ces façons de procéder, que le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène présent ne soit pas utilisé complètement, mais par exemple seulement jusqu'à concurrence de la moitié ou des deux tiers. 55 De ce fait, évidemment, le dégagement de chaleur à l'intérieur de la masse de contact est limité et, par suite, on supprime la consommation de mélange oxyde de carbone hydrogène pour la formation indésirable 60

Prix du fascicule : 5 francs.

de méthane. Dans certains des stades suivants, le même effet est également obtenu et, ce n'est que dans le dernier stade, si on le désire, que l'on effectue la transformation complète du reste de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

En conséquence, avec le procédé selon l'invention, pour augmenter le rendement en hydrocarbures aliphatiques qui renferment plus d'un atome de carbone dans la molécule, on utilise, avec pratiquement le plus grand succès, une façon de procéder qui n'est pas nécessaire en soi, à savoir la division en stades avec enlèvement intermédiaire du produit de la réaction, avec le résultat pratique que l'on obtient des augmentations de rendement en hydrocarbures désirés de 20 % et plus jusqu'au voisinage de la limite théorique, rendements que l'on ne peut pas obtenir dans un seul stade même en travaillant avec précaution. Le traitement en plusieurs stades, mais sans enlèvement du produit de la réaction, a déjà été indiqué dans la synthèse du méthane à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène et on a déjà également indiqué que l'on pouvait obtenir une transformation catalytique, sans reste, d'oxydes de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures aliphatiques liquides du fait que l'on enlève les hydrocarbures d'hydrogène liquides produits dans un stade, mais que l'on transforme de nouveau en oxydes de carbone et en hydrogène les carbures d'hydrogène non désirés, avec de la vapeur d'eau ou de l'anhydride carbonique ou les deux, à température élevée, puis que le mélange gazeux résultant est mis au contact des hydrocarbures dans les mêmes stades de contact ou dans un stade suivant et ainsi de suite.

La présente invention n'a rien à faire avec les deux procédés mentionnés ci-dessus. Elle peut, du reste, être réalisée en opérant en circuit avec un ou plusieurs stades de contact, mais ceci n'est pas nécessaire.

Exemple 1. — On fait passer à l'heure 12 litres d'un mélange de gaz (une partie CO + deux parties H²) à 190°, sur une couche de contact (12 gr. de cobalt) de 90 cm. de long. On obtient alors par mètre cube normal jusqu'à 110 gr. d'essence

+ huile.

Si l'on emploie trois couches de contact de seulement 30 cm. de long. (compré-
55 chacune 4 gr. de cobalt) montées en parallèle et si l'on envoie sur chacune des couches de contact 4 litres de gaz à l'heure à 190°, on obtient également, par mètre cube normal de gaz, jusqu'à 110 gr. d'essence
60 + huile.

Si cependant on envoie 12 litres de gaz par heure sur les trois couches de contact (chacune de 4 gr. de cobalt) de seulement
65 30 cm. de long. et montées en série et si l'on sépare après chaque couche les produits de la réaction : huile + essence + eau, en choisissant la température des couches de telle façon que, dans chaque stade, on ne décompose autant que possible qu'un
70 tiers de l'oxyde de carbone primitif, on obtient au total jusqu'à 120 gr. d'huile + essence par mètre cube normal.

Si l'on envoie 12 litres de gaz à l'heure sur deux couches de contact (de chacune 4 gr.
75 de cobalt) de 30 cm. de long. et montées en parallèle et le gaz restant sur une couche de contact de 30 cm. de long. montée à la suite des deux autres couches de contact et si l'on choisit, en outre, la température
80 de façon que de nouveau dans chaque couche on transforme environ autant d'oxyde de carbone et si l'on retire à la suite de chaque couche l'huile, l'eau et l'essence, on obtient au total, par mètre
85 cube normal de gaz, jusqu'à 130 gr. d'essence + huile.

On peut travailler de la façon ci-dessus à des températures plus basses dans le premier stade et l'on obtient alors un meilleur
90 rendement en hydrocarbures liquides, aux dépens des hydrocarbures gazeux qui se produisent autrement.

Exemple 2. — La température n'est pas la même dans les différents stades mais est
95 la plus faible dans le premier et la plus élevée dans le dernier. Entre les différents stades, on enlève également l'essence légère et les carbures d'hydrogène à point d'ébullition le plus bas, par exemple, par lavage avec
100 de l'huile refroidie ou avec du charbon activé ou par d'autres procédés.

Exemple 3. — On opère comme dans l'exemple 2, mais, après chaque stade on

retire tous les produits de réaction désirés, c'est-à-dire qu'on retire l'huile par lavage avec de l'huile de lavage chaude circulant à plus de 100°, l'eau par lavage à l'eau, 5 l'essence par lavage avec de l'huile refroidie, les hydrocarbures gazeux non saturés par lavage avec de l'acide sulfurique concentré de façon appropriée et les hydrocarbures gazeux saturés à l'aide de charbon activé.

10 *Exemple 4.* — On empêche une décomposition complète de l'oxyde de carbone dans les premiers stades grâce à la présence d'hydrogène en quantité insuffisante et, en aval des différents stades, on ajoute au 15 gaz résiduel une quantité d'hydrogène ou de gaz riche en hydrogène telle que la transformation soit limitée. Ce n'est qu'avant le dernier stade que l'on ajoute la quantité d'hydrogène nécessaire pour la transformation complète. Entre les différents stades, 20 on enlève les produits de la réaction. Le mode de travail de l'exemple 4 convient lorsque l'on désire avoir, autant qu'il est possible, d'hydrocarbures non saturés.

25 Le procédé décrit ci-dessus et expliqué par les exemples précédents, permettent d'améliorer le rendement en hydrocarbures aliphatiques contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule, peut être effectué 30 à pression atmosphérique ou à pression plus élevée ou plus faible que la pression atmosphérique.

RÉSUMÉ.

35 Procédé pour augmenter le rendement de la synthèse catalytique d'hydrocarbures aliphatiques contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule, à partir

d'oxydes de carbone et d'hydrogène, procédé caractérisé par le fait que le mélange d'oxydes de carbone et d'hydrogène n'est 40 transformé d'abord qu'incomplètement grâce à ce que l'on utilise des températures relativement faibles et/ou grâce à ce que l'on utilise une quantité déficiente d'hydrogène et/ou grâce à ce que l'on utilise 45 des vitesses d'écoulement élevées ou encore grâce à ce que l'on utilise d'autres moyens appropriés connus en soi et ensuite, après avoir retiré complètement ou partiellement les produits de la réaction condensables, 50 le gaz de la réaction non transformé, éventuellement après complément en gaz susceptible de réagir, est soumis de nouveau à une transformation soit totale, soit encore 55 partielle.

Ce procédé peut être caractérisé, en outre, par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Après les différents stades, le gaz qui reste est amené, par addition de gaz ayant 60 la composition voulue, à une composition favorable pour la formation des produits désirés.

2° Le mélange des gaz passe en circuit dans un ou plusieurs stades en enlevant les 65 produits de la réaction après le ou les stades et n'est finalement transformé complètement qu'après avoir quitté le circuit, dans un autre stade.

Société dite : STUDIEN-UND
VERWERTUNGSGESELLSCHAFT m.b.H.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONOT et RINUY.