

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 853.302

Procédé pour transformer le monoxyde de carbone en hydrocarbures au moyen d'hydrogène.

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

Demandé le 21 avril 1939, à 14^h 54^m, à Paris.

Délivré le 28 novembre 1939. — Publié le 15 mars 1940.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 7 mai 1938. — Déclaration du déposant.)

Lorsqu'on transforme le monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone il se produit habituellement dans l'activité des catalyseurs, au bout d'un temps plus ou moins long, un abaissement qui est principalement dû à ce que des substances à poids moléculaire élevé se déposent sur eux. On a déjà proposé de réactiver ces catalyseurs en éliminant ces substances à poids moléculaire élevé par épuisement au moyen de solvants ou par traitement au moyen d'hydrogène ou de vapeur d'eau à des températures élevées. Toutefois, lorsqu'on opère de cette façon, il est nécessaire d'interrompre l'opération, ce qui implique une forte baisse de la production puisqu'il est nécessaire de procéder de façon répétée à cette réactivation. Dans ce qui suit et sauf indications contraires, les parties indiquées sont en volume.

Or on a trouvé qu'on peut éviter cette diminution d'activité des catalyseurs en employant, pour effectuer la transformation du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, un mélange gazeux contenant environ

2 parties au moins d'hydrogène pour une partie de monoxyde de carbone et alternativement, par intermittences, un mélange gazeux plus riche en hydrogène contenant au moins 2,5 parties de celui-ci pour une partie de monoxyde de carbone, réactivant ainsi le catalyseur.

Ce mélange gazeux plus riche en hydrogène qu'on fait alternativement passer sur le catalyseur contient avantageusement environ 2,5 à 10 parties d'hydrogène pour 1 partie de monoxyde de carbone. Un tel mélange ramène continuellement et en peu de temps, l'opération s'effectuant industriellement en continu, le catalyseur à peu près à son activité primitive, cependant qu'il se produit en même temps une transformation considérable en hydrocarbures de l'espèce désirée, si bien qu'il ne se produit pas de forte diminution de production pendant la réactivation.

La synthèse proprement dite peut s'effectuer par exemple au moyen d'un gaz contenant 30 % de monoxyde de carbone et 60 % d'hydrogène et, lorsque l'activité du catalyseur est descendue au-dessous d'un certain degré, on peut réactiver le catalyseur au moyen d'un gaz contenant 15 % de monoxyde de carbone et 75 % d'hydro-

Prix du fascicule : 10 francs.

gène, ou 12 % de monoxyde de carbone et 80 % d'hydrogène (le restant étant des gaz inertes).

Le procédé suivant la présente invention 5 peut se mettre en œuvre d'une façon particulièrement avantageuse lorsqu'on opère dans deux ou un plus grand nombre de récipi-
10 en monoxyde de carbone et un gaz riche en hydrogène ainsi qu'il a été défini dans ce qui précède, le catalyseur étant réactivé au moyen de ce dernier. Lorsqu'on opère de cette manière la mutation peut également
15 s'effectuer alors que la diminution de l'activité du catalyseur n'est pas encore devenue nettement appréciable, et dans ce cas il n'est besoin de faire passer le mélange rela-
20 récipient de réaction que pendant un court laps de temps pour rétablir l'activité du catalyseur. Il s'ensuit que les diverses périodes d'opération avec les mélanges gazeux alternes peuvent être choisies dans de larges
25 limites suivant les besoins. Cette façon de procéder permet de produire et d'utiliser de façon ininterrompue le gaz de synthèse et ledit gaz riche en hydrogène.

Les catalyseurs dont l'activité a été dimi-
30 nuée par suite du dépôt de substances à poids moléculaire élevé sur eux peuvent également être traités pendant un court instant au moyen d'un solvant, après quoi
35 on peut faire passer sur eux le gaz riche en hydrogène tel qu'il a été précédemment défini. Cette procédure est recommandable lorsque l'activité du catalyseur a été forte-
40 ment diminuée. Après de longs laps de temps on peut aussi appliquer l'une des méthodes classiques de régénération.

La synthèse proprement dite peut s'effec-
45 tuer sous une pression convenable quelconque, par exemple une pression normale ou élevée. C'est ainsi qu'on peut employer des pressions de 5, 20, 50, 100, 200 atm. ou plus. Les températures seront elles aussi celles qu'on emploie d'habitude, et elles sont d'une façon générale comprises entre 170 et 370° C. La réactivation s'effectue
50 de préférence dans les mêmes conditions quant à la pression et à la température. L'opération peut s'effectuer en une ou plu-

sieurs étapes, et dans ce dernier cas on peut employer des conditions identiques ou différentes, par exemple on peut em- 55
ployer dans les diverses étapes des pressions ou des catalyseurs identiques ou diffé-

L'opération peut s'effectuer au moyen de n'importe quels catalyseurs appropriés à cet 60
effet, par exemple de l'oxyde ferroso-ferrique fondu additionné de substances convenables (en particulier de substances contenant de la silice ou du titane ou les deux), ou des catalyseurs de fer agglutiné, ou des 65
mélanges de cobalt et de substances actives comme par exemple l'oxyde de thorium, utilement sur des supports comme par exemple la terre d'infusoires, ou des cata-
70 lyseurs contenant du nickel, ou des mélanges de tels catalyseurs.

Le procédé suivant la présente inven-
tion permet de prolonger la durée d'exis-
tence des catalyseurs jusqu'à plusieurs fois 75
celle qu'on pouvait obtenir antérieurement sans qu'une diminution sensible s'ensuive dans la production d'hydrocarbures par suite de l'interruption de la synthèse dési-
80 rée.

Le présent procédé offre en outre cet 80
avantage que les mélanges gazeux contenant environ 2 parties ou moins d'hydrogène pour 1 partie de monoxyde de carbone employés ici pour la synthèse propre-
85 ment dite sont des matières premières particulièrement faciles à se procurer, parce que la teneur en oxyde de carbone de maints mélanges gazeux produits ou recueillis industriellement est très considé-
90 rable. Pour produire un gaz de synthèse de la composition désirée il faut en bien des cas transformer une partie de ce monoxyde de carbone au moyen de vapeur d'eau en hydrogène et anhydride carbonique, ce dernier étant ensuite éliminé s'il
95 y a lieu. Comme du précieux monoxyde de carbone se trouve ainsi transformé en anhydride carbonique, il est désirable de maintenir aussi faible que possible la proportion de monoxyde de carbone à trans-
100 former au moyen de vapeur d'eau.

Les gaz de synthèse pour le présent procédé peuvent être produits d'une manière convenable quelconque, en particulier par

gazéification de combustibles solides tels que le coke, la houille, le lignite ou des combustibles de moindre valeur, ou par transformation de gaz naturels ou de raffinerie au moyen de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique, ou par combustion incomplète de gaz naturels.

Ledit mélange gazeux relativement riche en hydrogène peut être produit d'une manière quelconque, par exemple par une ou plusieurs transformations d'autres gaz effectuées de manière à donner la composition désirée, ou en mélangeant deux ou plusieurs gaz dans les proportions qui donnent la composition désirée, par exemple en mélangeant un gaz constitué uniquement ou presque uniquement par de l'hydrogène, par exemple de l'hydrogène produit électrolytiquement, avec du monoxyde de carbone qui peut aussi contenir une certaine quantité d'hydrogène, par exemple du gaz de synthèse. La production par mélange peut s'effectuer en dérivant une partie du gaz de synthèse à courte distance en amont du récipient dans lequel s'effectue à l'instant considéré la réactivation du catalyseur et en ajoutant de l'hydrogène en proportion suffisante pour la réactivation à cette portion dérivée. La production par transformation d'autres gaz peut s'effectuer par un traitement catalytique d'une partie du gaz de synthèse au moyen de vapeur d'eau ou par un dédoublement pyrogéné des gaz résiduels de la synthèse, qui contiennent des hydrocarbures.

Enfin, ledit gaz riche en hydrogène peut s'obtenir par une transformation partielle et une transformation en méthane d'une partie du gaz de synthèse ou bien en isolant par refroidissement à de basses températures, diffusion, etc., une fraction riche en hydrogène du gaz résiduel provenant de la synthèse.

L'exemple ci-après auquel la présente invention n'est pas limitée, montre mieux comment on peut la mettre en œuvre.

Exemple. — Sur un catalyseur au cobalt contenant 18 % d'oxyde de thorium faire passer à une température de 180° C. et sous la pression normale un gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans la proportion de 1 : 2. Au

bout de 28 jours l'activité du catalyseur a diminué au point qu'il ne se forme plus qu'environ 50 cmc. d'hydrocarbures liquides par mètre cube de mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, à la différence d'une production maximum de 85 cmc. Traiter alors le catalyseur pendant deux jours au moyen d'un gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans la proportion de 1 : 4, de sorte qu'on obtient une production d'hydrocarbures liquides d'environ 70 % par rapport à celle qu'on obtenait primitivement dans la synthèse proprement dite. Après le retour au gaz introduit en premier lieu le catalyseur produit immédiatement environ 95 cmc. d'hydrocarbures liquides par mètre cube du mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

RÉSUMÉ.

1° Procédé pour transformer le monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, consistant à employer un mélange gazeux contenant environ deux parties ou moins d'hydrogène pour chaque partie de monoxyde de carbone (synthèse proprement dite) et alternativement par intermittences, un mélange gazeux plus riche en hydrogène contenant au moins 2,5 parties de ce dernier pour une partie de monoxyde de carbone, réactivant ainsi le catalyseur.

4° On emploie un mélange gazeux relativement riche en hydrogène contenant 2,5 à 10 parties de ce dernier pour une partie de monoxyde de carbone.

3° On transforme un mélange gazeux contenant 60 % d'hydrogène et 30 % de monoxyde de carbone et alternativement, par intermittences, un mélange gazeux contenant 75 % d'hydrogène et 15 % de monoxyde de carbone.

4° On emploie un mélange gazeux relativement riche en hydrogène contenant 80 % d'hydrogène et 12 % de monoxyde de carbone.

5° On transforme simultanément chacun des deux mélanges gazeux considérés dans un récipient ou système de récipients de réaction distincts, et par intermittences on interchange lesdits mélanges gazeux.

6° On transforme le mélange gazeux relativement riche en hydrogène en présence d'un catalyseur antérieurement traité au moyen d'un solvant.

5 7° On ajoute de l'hydrogène ou un gaz composé principalement d'hydrogène à une partie du mélange gazeux destiné à la synthèse proprement dite pour produire le mélange gazeux relativement riche en hydro-
10 gène.

8° Le mélange gazeux relativement riche en hydrogène est transformé dans les mêmes conditions de température et de pression que dans la synthèse proprement dite. 15

Société dite :

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

Par procuration :

BLÉTRY.