

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 857.174

1547

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

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

Demandé le 1<sup>er</sup> juillet 1939, à 11<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 8 avril 1940. — Publié le 29 août 1940.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 15 juillet 1938. — Déclaration du déposant.)

Il est connu que, dans la transformation du monoxyde de carbone, au moyen d'hydrogène, en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, effectuée dans la phase gazeuse en présence de catalyseurs, il se produit facilement une diminution considérable de l'activité du catalyseur, ce qui est dû au fait qu'il se dépose sur lui des produits de transformation à poids moléculaire élevé tels que des cires de paraffine. Pour régénérer ces catalyseurs on a déjà proposé de faire passer de l'hydrogène à température élevée et par intervalles sur les catalyseurs, ou de les épuiser au moyen d'essence liquide. Toutefois, pour ce traitement au moyen d'hydrogène, une installation spéciale pour la production d'hydrogène ou de gaz riches en hydrogène est nécessaire, et pour l'épuisement il faut faire circuler à travers l'enceinte de réaction des quantités considérables d'essence qu'il est nécessaire d'évaporer après l'épuisement pour obtenir la cire de paraffine solide extraite.

Or on a trouvé qu'on obtient des améliorations dans cette transformation en faisant passer par intervalles sur le catalyseur les vapeurs de liquides organiques dans lesquels sont solubles les produits de transfor-

mation à poids moléculaire élevé déposés sur lui, et cela dans des conditions telles qu'il se produise au moins une condensation partielle de ces vapeurs, la régénération du catalyseur se faisant ainsi par extraction desdits produits.

Le temps nécessaire pour la régénération des catalyseurs par le procédé suivant la présente invention est plus court que dans le traitement susindiqué au moyen d'essence liquide, et un avantage supplémentaire sur ledit traitement tel qu'on l'appliquait jusqu'à ce jour réside en ce qu'après la régénération le catalyseur est immédiatement prêt pour la synthèse, car il n'est pas adsorbé d'hydrocarbures liquides, ou seulement de petites quantités, tandis que dans le processus par épuisement au moyen d'essence liquide une opération spéciale est nécessaire pour l'élimination complète du liquide qui a été adsorbé par le catalyseur. De plus, dans le présent procédé, des quantités bien moindres de liquide sont nécessaires comparativement à celles qu'on emploie dans ledit traitement au moyen d'essence liquide, et généralement on n'en emploie pas plus d'un cinquième environ de ces dernières quantités.

Dans le procédé suivant la présente in-

vention on emploiera d'une façon particulièrement avantageuse les vapeurs des hydrocarbures qu'on aura produits dans la transformation elle-même, de préférence  
 5 celles d'une fraction bouillant dans la zone thermométrique de l'essence. Des vapeurs d'autres liquides organiques dans lesquels sont solubles lesdits produits de transformation à poids moléculaire élevé convien-  
 10 nent également, par exemple des vapeurs d'essence, de benzène, d'alcools, d'hydrocarbures non saturés ou substitués, de tétrahydro-naphtalène, de composés organiques renfermant de l'azote tels que les amines  
 15 aliphatiques ou aromatiques, etc. Les vapeurs de liquides volatils tels que le pentane, ou d'hydrocarbures normalement gazeux comme le butane ou le propane, peuvent aussi être employées dans le présent  
 20 procédé dans les conditions spécifiées ci-dessus. On peut de plus employer simultanément ou successivement les vapeurs de liquides différents; par exemple, on peut faire d'abord passer des vapeurs d'essence  
 25 sur le catalyseur et traiter ensuite ce dernier au moyen des vapeurs de solvants aromatiques comme le toluène et le xylène, ou de composés azotés.

On peut produire les vapeurs desdits  
 30 liquides et les mettre en contact avec le catalyseur d'une manière désirée quelconque. C'est ainsi par exemple que les vapeurs peuvent être prises à un récipient de vaporisation et conduites de bas en haut à travers  
 35 l'enceinte catalytique, condensées sur le catalyseur et amenées ensuite à refluer dans le récipient de vaporisation. L'introduction des vapeurs peut également s'effectuer par le sommet ou par les côtés en un seul ou  
 40 en plusieurs points. Au moyen d'un dispositif réfrigérant placé en aval de l'enceinte de transformation on peut condenser complètement les vapeurs. Les vapeurs condensées peuvent en général être enrichies à un  
 45 degré relativement élevé en produits de transformation à poids moléculaire élevé extraits. Après l'épuisement ces produits peuvent être isolés d'une manière désirée quelconque, de préférence par vaporisation  
 50 du liquide. Lorsqu'on emploie des liquides volatils ou des hydrocarbures normalement gazeux pour la régénération on peut facile-

ment obtenir cette vaporisation par détente de la pression. Les vapeurs recueillies peuvent être restituées à l'opération de régénération. 55

Une façon avantageuse de mettre en œuvre le procédé suivant la présente invention consiste à faire passer les vapeurs du liquide sur le catalyseur en même temps  
 60 que le gaz à synthèse. On prendra soin en ce cas de choisir des vapeurs qui se condensent au moins en partie dans les conditions de transformation. Lorsqu'on opère de cette manière, il n'est pas nécessaire d'interrompre la transformation pour régénérer  
 65 le catalyseur et l'on peut maintenir en permanence les mêmes conditions de température et de pression. On se bornera à ajouter de temps en temps des proportions convenables desdites vapeurs au gaz à synthèse en même temps qu'on pourra si l'on veut  
 70 diminuer le taux d'alimentation en gaz. Le rendement en produits de transformation est un peu plus faible pendant la régénération, mais ensuite il augmente immédiatement. Cette opération de régénération peut s'effectuer si l'on veut à des intervalles plus ou moins longs et l'on peut aussi l'appliquer en alternance avec d'autres procédés de régénération. 80

Le présent procédé peut s'employer pour la régénération de tout catalyseur propre à la transformation, par exemple de métaux  
 85 du groupe du fer, le cas échéant en mélange avec des stimulants convenables, comme les catalyseurs au cobalt-thorium, etc.

La transformation peut s'effectuer aux températures habituelles, par exemple comprises entre 170 et 220° C., et sous une  
 90 pression désirée quelconque, par exemple sous pression réduite, normale ou s'élevant jusqu'à 10 atm. ou plus, par exemple des pressions de 20 ou 50 atm. ou même supérieures. Pour le présent procédé, l'enceinte  
 95 catalytique peut avoir une forme quelconque; on peut utiliser par exemple des récipients de réaction dans lesquels les catalyseurs sont disposés entre des feuilles, aussi bien que des récipients de réaction tubulaires et autres. L'élimination de l'excès de chaleur peut s'effectuer de la manière habituelle. 100

L'exemple ci-après, auquel il doit être

entendu que la présente invention ne se limite pas, mettra mieux en lumière sa nature et la façon dont on peut la mettre en oeuvre.

5 *Exemple.* — Faire passer à une température d'environ 180° C. et sous la pression normale un mélange de 30 % en volume de monoxyde de carbone et de 60 % en volume d'hydrogène (le reste étant constitué par  
10 des gaz inertes) à travers un récipient de réaction destiné à la synthèse de l'essence et garni d'un catalyseur composé de 85 parties en poids de cobalt et de 15 parties en poids d'oxyde de thorium pour 85 parties  
15 en poids de terre d'infusoires. La température sera maintenue dans le récipient de réaction par réfrigération indirecte.

Après 40 jours de fonctionnement le rendement en hydrocarbures liquides est tombé  
20 à la moitié de la quantité qu'on avait primitivement obtenue. En vue de régénérer le catalyseur faire passer dans le récipient de réaction, provenant d'un récipient de vaporisation, les vapeurs d'une fraction d'essence  
25 bouillante à une température d'environ 180° C. tirée des produits de transformation, la température étant maintenue sensiblement inchangée dans le récipient de réaction. L'essence, qui se condense et s'écoule par le bas,  
30 est fortement enrichie en cire de paraffine. La ramener dans le récipient de vaporisation d'où les vapeurs d'essence seront à nouveau conduites sur le catalyseur. Arrêter la régénération lorsqu'il n'est plus extrait  
35 d'autre cire de paraffine; cesser alors de faire passer les vapeurs d'essence sur le catalyseur mais les condenser dans un refroidisseur et recueillir à l'état fondu la cire de paraffine qui demeure dans le récipient  
40 de vaporisation.

Les quantités d'essence qui sont nécessaires pour la régénération et que par suite on maintiendra en circulation sont d'environ 0,5 m<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> de catalyseur. A la différence de ces données dans l'opération de régénération par voie d'épuisement au moyen d'essence liquide on emploie par mètre cube de catalyseur 2,5 m<sup>3</sup> d'essence liquide.

## RÉSUMÉ :

50

1° Procédé pour transformer au moyen d'hydrogène le monoxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, l'opération s'effectuant dans la phase gazeuse en présence  
55 de catalyseurs, consistant à faire passer par intervalles sur le catalyseur les vapeurs de liquides organiques dans lesquels sont solubles les produits de transformation à poids moléculaire élevé déposés sur le catalyseur,  
60 et cela dans des conditions telles qu'il se produise au moins une condensation partielle desdites vapeurs, la régénération du catalyseur se faisant ainsi par extraction  
65 desdits produits;

2° On emploie comme liquides des fractions de produits obtenus dans ladite transformation;

3° On emploie une fraction bouillant dans la zone thermométrique de l'essence; 70

4° On sépare par vaporisation les produits de transformation à poids moléculaire élevé extraits des vapeurs condensées et on ramène ensuite ces vapeurs à l'étape de régénération; 75

5° On fait passer lesdites vapeurs sur le catalyseur dans les mêmes conditions que celles existant pendant la transformation;

6° On fait passer par intervalles lesdites  
80 vapeurs sur le catalyseur en même temps que les gaz à synthèse;

7° On emploie comme catalyseurs des métaux du groupe du fer en mélange avec des agents stimulants;

8° On effectue la transformation à des températures comprises entre 170 et 220° C.;

9° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone obtenus par le procédé ci-dessus défini. 90

Société dite :

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

Par procuration :

BÉLÉRET.