

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 860.360

Procédé pour faire réagir l'oxyde de carbone avec l'hydrogène.

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

Demandé le 23 septembre 1939, à 14 heures, par poste.

Délivré le 24 septembre 1940. — Publié le 13 janvier 1941.

Il est connu qu'on peut effectuer en milieu liquide la transformation catalytique de l'oxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone au moyen d'hydrogène. Il y a intérêt à employer pour cela comme milieu liquide l'huile résultante, c'est-à-dire les produits liquides formés au cours de la réaction elle-même, et à faire circuler cette huile par pompage en cycle fermé à travers l'enceinte catalytique. Il est en même temps avantageux, avant la restitution de la portion utilisée comme huile de retour, de ramener les produits issus de l'enceinte catalytique à une température moins élevée que celle qu'on maintient dans cette enceinte, de façon à obtenir qu'en outre des portions qui demeurent liquides dans les conditions de la réaction l'huile de retour renferme des proportions appréciables de fractions volatiles qui se vaporisent de nouveau dans l'enceinte catalytique; il s'ensuit que le rendement par unité de temps et de contenance se trouve sensiblement élevé par rapport à ce qu'il est lorsqu'on emploie une huile de retour composée uniquement de constituants peu volatils.

Or on a trouvé qu'à propos de cette transformation en présence d'un milieu liquide il est très avantageux d'éviter une accumula-

tion de fractions peu volatiles (en particulier de celles qui bouillent aux températures supérieures à 300° C.), en en purgeant pour cela ledit milieu de façon soit continue soit intermittente. Cette mesure est particulièrement recommandable lorsqu'on conduit la réaction de façon telle qu'à part des hydrocarbures relativement légers il se forme aussi des quantités appréciables d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé, notamment de ceux qui sont solides à la température ordinaire. Le meilleur moyen d'éliminer lesdites fractions à point d'ébullition élevé consiste à faire passer les produits de réaction, en un point où ils sont encore très chauds et de préférence immédiatement après leur sortie de l'enceinte catalytique, dans un récipient dénommé dans ce qui suit «séparateur à chaud», récipient d'où les fractions à point d'ébullition élevé sont évacuées à l'état liquide soit sans interruption soit de temps à autre. Ce séparateur à chaud est utilement entouré d'une enveloppe calorifuge ou bien chauffé de l'extérieur, afin que les fractions qui ne doivent pas être éliminées de l'huile de retour demeurent dans la phase vapeur ou, si elles sont liquides, soient vaporisées. La température à maintenir dans le séparateur à chaud dépend naturellement de la pression qui y règne. La température peut

Prix du fascicule : 10 francs.

être portée, grâce à un chauffage extérieur au-dessus de celle à laquelle les produits quittent l'enceinte catalytique.

Le présent procédé offre cet avantage que la quantité des hydrocarbures relativement peu volatils présents dans le cycle, comme par exemple les hydrocarbures paraffiniques ou oléfiniques solides ou les substances céroïdes à poids moléculaire élevé reste toujours relativement faible, si bien qu'ils ne peuvent pas se déposer sur le catalyseur et compromettre son activité. Ce résultat est particulièrement important dans le cas de températures de réaction relativement peu élevées qui aboutissent à une formation particulièrement abondante desdits produits. On parvient ainsi à élever sensiblement les rendements en ces substances sans diminuer le taux global de transformation. De même, des obstructions ne risquent pas de se produire dans le circuit de l'huile par suite du dépôt de substances solides. On peut donc employer dans le cycle des températures relativement peu élevées et restituer également des produits qui se vaporisent dans le récipient de réaction.

Exemple. — L'installation utilisée pour la mise en œuvre du procédé décrit dans ce qui suit est schématiquement représentée au dessin ci-annexé. Le récipient de réaction se compose d'un tube R de 500 mm. de diamètre et de 7 m. de hauteur disposé verticalement et rempli d'un catalyseur en morceaux. On aura préparé ce catalyseur en fondant dans des conditions oxydantes du fer avec de petites quantités de silicium, de protoxyde de manganèse, d'oxyde de titane et d'alcali caustique dans un courant d'oxygène et réduisant ensuite le produit au moyen d'hydrogène à une température de 460° C.

Par la tubulure G₁ on refoule dans le récipient de réaction R où est maintenue une pression de 25 atm. un gaz composé de 52 % d'oxyde de carbone, de 47 % d'hydrogène et de 1 % d'azote. En équicourant avec le gaz introduit on réintroduit dans le récipient de réaction une huile obtenue lors de la décomposition. Les produits de réaction quittent le récipient de réaction par l'extrémité de ce dernier en même temps que l'huile mise en circulation et se rendent dans le séparateur à chaud WA du bas duquel les fractions les

moins volatiles des produits sont évacuées par P₃. On parvient ainsi à ce que les fractions peu volatiles dont sans cela la proportion ne cesserait d'augmenter dans l'huile de retour ne peuvent pas nuire à l'activité du catalyseur. Les produits restants sont amenés, par l'intermédiaire de l'échangeur de chaleur W et du refroidisseur K₁, dans le séparateur A où l'huile condensée est séparée à une température de 120° C. du gaz résiduel. La portion de l'huile nécessaire pour le maintien de la phase liquide dans le tube R est réintroduite au moyen de la pompe de circulation UP par l'intermédiaire de l'échangeur de chaleur W et du réchauffeur H, tandis que l'excès peut être éliminé par la canalisation P₁. Il est utile de mettre le réchauffeur H en service surtout en vue de l'amorçage de la réaction.

Les gaz qui s'échappent de l'extrémité supérieure du séparateur A se rendent par le refroidisseur K₂ dans le séparateur B où sont interceptées l'essence et l'eau qu'on peut évacuer par la canalisation P₂. Quant au gaz résiduel il quitte l'installation par la conduite d'évacuation G₂ pour être soumis à une seconde étape de réaction après qu'on en a éliminé, par lavage au moyen d'huile, l'essence légère qu'il renferme. Sa composition est la suivante : 22 % d'anhydride carbonique, 38 % d'oxyde de carbone, 37 % d'hydrogène, 3 % de méthane et d'hydrocarbures gazeux supérieurs. Il s'ensuit que le gaz introduit dans le récipient de réaction R s'y trouve transformé à peu près pour moitié.

L'huile de retour pénètre dans le récipient de réaction R à une température de 200° C. tandis que les produits de réaction s'en échappent à une température de 295° C. C'est à peu près à cette même température qu'ils pénètrent dans le séparateur à chaud WA. Le produit évacué par la conduite P₃ contient plus de 70 % d'hydrocarbures bouillant aux températures supérieures à 300° C. Il se compose en majeure partie de substances solides à la température normale, en particulier de cires et de produits céroïdes.

Environ 10 % de l'huile de retour bouillent aux températures de 130 à 200° C., 32 % de 200 à 300° C. et 58 % au-dessus de 300° C.

Pour une mise en œuvre journalière de 3.650 m³ de gaz neuf il se forme 291 kg. d'un produit renfermant 13 % d'hydrocarbures volatils en C₃ et C₄, 35 % d'essence, 5 47 % d'huile et de produits solides et de plus 5 % d'alcools et autres produits organiques oxygénés que dissout l'eau à laquelle la réaction donne naissance et qu'on soutire en P₂. Quant au gaz final, on en évacue quotidiennement 2.350 m³. 10

Le procédé exposé ne se limite pas au catalyseur décrit ci-dessus. On peut également employer des catalyseurs contenant du fer ou d'autres métaux du même groupe que 15 lui préparés d'autre manière.

De même, les températures utilisables peuvent être très diverses. Elles sont en règle générale comprises entre 150 et 400° C., utilement entre 180 et 370° C. La réaction 20 peut s'effectuer sous pression ordinaire ou élevée. On maintiendra utilement des pressions supérieures à 5 atm.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour transformer catalytique-

ment, à température élevée et dans un milieu 25 liquide constitué par l'huile résultante conduite en cycle fermé, l'oxyde de carbone en hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone au moyen d'hydrogène, consistant à éliminer de façon con- 30 tinue ou non, des produits liquides issus de l'enceinte catalytique et destinés à y être réintroduits, utilement alors qu'ils sont encore chauds, une portion constituée en totalité ou en proportions considérables de frac- 35 tions peu volatiles;

2° Avant d'en éliminer les fractions peu volatiles les produits liquides issus de l'enceinte catalytique et destinés à y être réintroduits sont amenés par un chauffage complé- 40 mentaire à une température supérieure à celle du catalyseur.

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

Par procuration :

BLÉTRY.

N° 860.360

Société dite :

Pl. unique

N. V. Internationale Koolwaterstoffen
Synthese Maatschappij
(International Hydrocarbon Synthesis
Company)

