

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

## DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 870.213



**Procédé et appareil pour produire des hydrocarbures par réduction du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène.**

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

**Demandé le 21 février 1941, à 14<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 5 décembre 1941. — Publié le 5 mars 1942.**

La présente invention se rapporte à un procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone par réduction du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène.

Dans ce procédé on fait passer les gaz primitifs à température élevée sur un catalyseur, par exemple disposé dans des tubes, et il y a intérêt à maintenir la température dans d'étroites limites. Dans l'application industrielle de ce procédé l'élimination de la chaleur engendrée par la réaction s'effectue généralement par des parois métalliques conduisant bien la chaleur grâce à un échange indirect de chaleur avec de l'eau bouillant sous une pression convenablement élevée.

Or on a trouvé que cette opération peut s'effectuer d'une manière avantageuse à condition d'employer des tubes de réaction entourés d'un milieu réfrigérant bouillant et ayant une longueur supérieure à 5 mètres et de préférence comprise entre 6 et 10 mètres.

Comparativement au procédé consistant à utiliser des tubes plus courts avec le même débit spécifique, c'est-à-dire où la durée du contact avec les gaz de réaction est la même, la présente invention permet de faire passer les gaz à travers le catalyseur à une vitesse

linéaire plus élevée, ce qui améliore le transfert de la chaleur de réaction à la paroi réfrigérante. Le procédé suivant la présente invention exerce également un effet favorable sur la durée d'existence et la capacité productive du catalyseur.

On peut construire l'appareil de diverses manières, et la présente invention ne se limite à aucun type d'appareil particulier. De préférence, on groupera dans un même appareil un certain nombre de tubes baignés par le même agent réfrigérant. Chaque tube peut également être entouré par un espace réfrigérant distinct, ou contenir intérieurement une chemise réfrigérante, par exemple sous forme d'un espace annulaire formé par des tubes concentriques.

Il est particulièrement avantageux d'opérer dans des tubes disposés verticalement et d'y faire passer de haut en bas les gaz à transformer. Il se produira alors une élévation faible et graduelle de la température du milieu réfrigérant dans la direction d'écoulement du gaz à transformer. Cette élévation de température provient du fait que, dans la partie inférieure de l'espace réfrigérant, le milieu réfrigérant se trouve sous une pression plus élevée à cause de la poussée exercée par la colonne de liquide. Cette élévation de température compense la

**Prix du fascicule : 10 francs.**

diminution de rapidité que subit la réaction du fait que les gaz à transformer se trouvent dilués par les produits définitifs désirés ainsi que par la vapeur d'eau, le méthane et l'anhydride carbonique.

L'eau étant par exemple utilisée comme agent réfrigérant et si l'on maintient une pression de 9 atm. dans la chambre à vapeur de l'espace réfrigérant, la température de l'eau bouillante à l'extrémité supérieure de l'espace catalytique sera de 174,4° C., à condition que le niveau de l'eau ne soit pas sensiblement au-dessus dans l'espace réfrigérant. Lorsqu'on opère dans un tube de réaction d'une hauteur de 5 m. la pression à l'extrémité inférieure de l'espace réfrigérant sera de 9,5 atm. et la température de 176,7° C., soit plus élevée de 2,3° C. qu'à l'extrémité supérieure. Si l'on emploie un tube de réaction de 10 m. de hauteur il règne une pression de 9 atm. dans la chambre à vapeur du milieu réfrigérant, et la température à la sortie du tube de réaction sera de 178,9° C., soit de 4,5° C. plus élevée qu'à l'extrémité supérieure.

Comme milieu réfrigérant on peut aussi, au lieu d'eau, utiliser du diphényle, de la glycérine, de l'huile de paraffine ou du phosphate tricrésylique. De cette façon on peut obtenir une pente de température qui, considérant toutes les autres conditions opératoires telles que la pression, la nature du catalyseur, la vitesse, le transfert de chaleur par les parois tubulaires, etc., convient éminemment malgré une teneur croissante en substances inertes au maintien d'un taux de transformation constant. Le diphényle bout à une température de 255° C., sous la pression normale et de 340° C. sous la pression de 6 atm. Une élévation de 5 atm. de la pression correspond donc à une augmentation de 85° C. de la température d'ébullition, de sorte que lorsqu'on emploie un tube de réaction ayant par exemple 10 m. de hauteur il existe une différence de température d'environ 20° C. entre les extrémités supérieure et inférieure du récipient de réaction. Le choix d'un agent réfrigérant approprié permet ainsi de modifier la différence de température entre l'entrée et la sortie de l'espace de réaction.

La température à laquelle on effectue la

réduction du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène est généralement comprise entre 160 et 220° C., avantageusement entre 175 et 200° C.; on peut cependant employer aussi des températures plus élevées pouvant atteindre 350° C. ou plus. On opérera sous des pressions de préférence supérieures à 5 atm. pouvant atteindre 20 atm., bien qu'on puisse aussi employer des températures plus ou moins élevées.

L'exemple suivant montrera mieux comment peut être mise en œuvre la présente invention qui, bien entendu, n'y est nullement limitée.

*Exemple.* — Faire passer à raison de 100 m<sup>3</sup> par heure et par mètre cube d'espace catalytique, à une température de 195° C., un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène à travers un tube long de 2 m.; au bout de 30 jours le rendement, de 93 gr. d'hydrocarbures liquides par mètre cube de gaz neuf, tombe à 80 gr.

Mais si, les conditions étant les mêmes d'ailleurs, on opère dans un tube long de 10 m., le rendement qui était aussi de 93 gr. d'hydrocarbures liquides pour commencer, décroît dans une moindre mesure et est encore de 85 gr. par mètre cube de gaz frais. Le catalyseur employé dans les deux cas renferme 46 % de cobalt, 8 % d'oxyde de thorium et 46 % de terre d'infusoires.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone par réduction du monoxyde de carbone au moyen d'hydrogène en présence de catalyseurs renfermés dans des tubes entourés par un milieu réfrigérant bouillant, consistant à donner à ces tubes une longueur de plus de 5 mètres;

2° Les tubes sont longs de 6 à 10 mètres;

3° Le milieu réfrigérant employé est l'eau;

4° On effectue l'opération dans des tubes verticaux, et les gaz à transformer les traversent de haut en bas;

5° Appareil pour la mise en œuvre du procédé ci-dessus défini, caractérisé en ce que ses tubes réfrigérants ont une longueur supérieure à 5 m.;

6° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures à plus d'un atome | de carbone par molécule obtenus par le procédé ci-dessus défini.

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

Par procuration :  
Blétry.