

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

## DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 5.

N° 873.645

**Procédé pour augmenter dans la synthèse à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, le rendement en hydrocarbures bouillant dans la zone des huiles Diesel.**

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

**Demanda le 4 juillet 1941, à 14<sup>h</sup> 28<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 30 mars 1942. — Publié le 15 juillet 1942.**

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 5 juillet 1940. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à des perfectionnements dans la production d'hydrocarbures liquides par synthèse à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène 5 grâce auxquels le rendement en hydrocarbures bouillant dans la zone des huiles Diesel (200 à 320°C.) est remarquablement accru. Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé suivant lequel les hydrocarbures liquides produits renferment en proportions prédominantes des fractions 10 bouillant dans la zone des huiles Diesel.

On a déjà proposé de produire des hydrocarbures liquides par synthèse à partir du 15 monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur au cobalt en milieu liquide. Dans cette opération on obtient un produit qui contient de fortes proportions hydrocarbures bouillant dans la zone des 20 essences, une proportion plus faible d'hydrocarbures bouillant dans la zone des huiles Diesel et des quantités appréciables de cire de paraffine et d'hydrocarbures « gasol » (C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>).

25 On a trouvé que dans cette opération on augmente considérablement le rendement en hydrocarbures bouillant dans la zone des huiles Diesel et qu'en fait on produit ordi-

nairement des hydrocarbures bouillant de 30 façon prédominante dans cette zone à condition de soutirer de l'espace de réaction, soit sans interruption soit par intermittences, mais à des intervalles suffisamment courts, une partie du milieu liquide dans lequel on effectue la synthèse, de laver la portion sou- 35 tirée au moyen d'une quantité d'un réactif alcalin au moins suffisante pour que soient éliminés les acides gras formés comme sous-produits et de réintroduire le milieu lavé dans l'espace de réaction. 40

Le procédé suivant la présente invention s'effectue de préférence au moyen de catalyseurs au cobalt suspendus dans le milieu liquide, une partie du milieu de suspension débarrassé de catalyseur étant sou- 45 tirée sans interruption du récipient de réaction, lavée au moyen d'une solution aqueuse diluée de soude ou de potasse caustique, puis intimement lavée à l'eau et restituée au cycle. D'ordinaire, une proportion considérable 50 des produits de réaction s'échappe avec les gaz de réaction et peut être retirée de ces derniers. Les produits de réaction demeurant dans la phase liquide peuvent être retirés du récipient de réaction ou en un point 55 convenable quelconque du cycle. Ils seront

**Prix du fascicule : 10 francs.**

de préférence soustraits du produit lavé destiné à être restitué au cycle.

On obtient de cette manière un haut rendement en hydrocarbures liquides, contenant par exemple 80 % d'une fraction bouillant aux températures comprises entre 200 et 320° C. D'ordinaire il est rare qu'il se forme des paraffines à point d'ébullition élevé, cependant que la production d'hydrocarbures gazeux et liquides volatils est réduite dans une mesure considérable.

Bien que les catalyseurs en suspension soient préférés, le procédé suivant l'invention peut également être mis en œuvre avec des catalyseurs disposés à demeure.

L'opération effectuée en milieu liquide par le présent procédé offre cet avantage qu'on peut simplifier la construction de l'appareil sous le rapport des surfaces de refroidissement. Par exemple, on peut employer des serpentins réfrigérants. On peut également éliminer la chaleur de réaction en introduisant dans le récipient de réaction des liquides qui s'évaporent en totalité ou en partie dans les conditions de la réaction, par exemple des fractions de produits de réaction relativement légers qu'on aura remises en circuit.

Le catalyseur au cobalt employé suivant la présente invention sera additionné de quantités convenables de promoteurs, en particulier d'oxyde de thorium ou d'oxyde de magnésium (ou des deux) et déposé sur un support tel que la terre de diatomées. D'autres supports ou agents promoteurs peuvent être employés, de l'alumine, par exemple.

Le catalyseur employé suivant la présente invention contient ordinairement 10 à 45 % de cobalt, 1 à 5 % de promoteur et 50 à 80 % de support. Par exemple, le catalyseur peut contenir 20 à 45 % de cobalt, 1 à 5 % d'oxyde de thorium, 1 à 5 % d'oxyde de magnésium et 50 à 80 % de terre de diatomées. Un catalyseur typique est ainsi composé : 30 % de Co, 1,5 % d'oxyde de thorium, 1,5 % d'oxyde de magnésium et 60 % de terre de diatomées. Des catalyseurs de choix sont ceux qu'on prépare de manière connue par précipitation à partir de solutions salines et réduction du précipité.

Lorsqu'on opère suivant la présente in-

vention dans des récipients de réaction en fer, la corrosion de l'appareil est empêchée et la durée utile des catalyseurs est considérablement augmentée.

Comme milieu liquide dans lequel on effectue la réaction où l'on suspend le catalyseur on emploiera plus particulièrement des hydrocarbures huileux liquides dans les conditions de la réaction, et de préférence des produits provenant de la réaction elle-même. On peut aussi utiliser des huiles étrangères lorsqu'on y a intérêt, en particulier pour amorcer la réaction.

Bien que celle-ci puisse s'effectuer sous la pression atmosphérique, il est préférable d'opérer sous des pressions élevées, par exemple de 2 à 50 atm., utilement sous des pressions de 7 à 15 atm. La proportion d'hydrogène relativement au monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse sera réglée suivant les circonstances et sera ordinairement comprise entre 2,5 : 1 et 1 : 1; en règle générale elle sera voisine de 2 : 1. Lorsqu'on désire recueillir des fractions oléfiniques d'huile Diesel on prendra la proportion de monoxyde de carbone plus forte que pour la production de produits plus saturés. Le gaz de synthèse peut contenir en quantités convenables des gaz inertes, par exemple de l'anhydride carbonique, de l'azote et du méthane.

En général, on fera passer à travers l'enceinte de réaction et par heure 0,5 à 8 m<sup>3</sup> de monoxyde de carbone et d'hydrogène par kilogramme de cobalt, mesurée dans les conditions normales de température et de pression, et de préférence 1 à 4 m<sup>3</sup>.

La température de réaction sera ordinairement réglée dans la zone comprise entre 180 et 220° C., de préférence entre 185 et 200° C.

On peut réintroduire les gaz de réaction dans le récipient de réaction. Si on le désire, on peut mettre le procédé en œuvre en plusieurs étapes.

Les fractions d'huile Diesel produites suivant la présente invention sont d'excellents combustibles dans les moteurs Diesel, soit seules soit mélangées avec des produits de qualité inférieure, par exemple avec des huiles de craquage. On peut aussi les employer comme matières premières destinées à être

transformées par des réactions chimiques en d'autres produits. Ceux, riches en oléfines, que la présente invention permet d'obtenir conviennent particulièrement bien à cet effet.

Au lieu d'un catalyseur au cobalt ou en même temps que lui on peut employer dans des conditions appropriées d'autres catalyseurs de synthèse, plus particulièrement d'autres catalyseurs du groupe du fer, par exemple des catalyseurs à base de fer.

L'exemple ci-après montrera mieux comment l'invention peut être mise en œuvre, étant entendu qu'elle ne se limite nullement à cet exemple.

*Exemple.* — Dans un récipient de réaction en fer ayant une capacité utile de 40 litres introduire par heure sous une pression de 11 atm. 1,5 m<sup>3</sup>, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, d'un gaz de synthèse contenant en outre de gaz inertes 58 % en volume d'hydrogène et 29 % en volume de monoxyde de carbone. Ledit récipient de réaction contient une suspension de 2 kgs d'un catalyseur au cobalt réduit dans 25 l. d'une fraction d'huile Diesel provenant d'une opération antérieure du procédé. Dans son état non réduit ledit catalyseur contient en poids 23 % de cobalt, 1,7 % d'oxyde de magnésium, 1,1 % d'oxyde de thorium et 46 % de terre de diatomées. On maintiendra la température aux environs de 190° C. A travers un filtre qui retient le catalyseur en suspension soutirer du récipient de réaction environ 1,25 l. par heure d'huile qu'on lavera soigneusement au moyen d'une solution aqueuse à 5 % de soude caustique employée à raison d'environ 10 % en volume du liquide soutiré du récipient de réaction. Laver ensuite soigneusement cette huile à l'eau. Retirer de l'huile les produits de réaction et réintroduire le reste dans le récipient de réaction.

De l'appareil de réaction on retire par heure environ 170 gr. de produits liquides par mètre cube, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, de gaz de synthèse idéal (CO — H<sub>2</sub>) y compris le « gasol » (fractions en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>). Les produits de réaction ont la composition suivante :

De 20 à 200° C. : 20 parties en poids ;  
De 200 à 320° C. : 80 parties en poids ;  
Au-dessus de 320° C. : 0 partie en poids ; 55  
« Gasol » (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) : 5 parties en poids.

La détermination ci-dessus a été faite au bout de 6 semaines de fonctionnement.

Opération comparative faite sans lavage alcalin. — Lorsqu'on effectue l'opération ci-dessus sans lavage alcalin mais dans des conditions identiques d'ailleurs on obtient, au bout de 6 semaines de fonctionnement, les résultats suivants :

On recueille, « gasol » compris, 170 gr. de produits de réaction par mètre cube, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, de gaz de synthèse idéal. Les produits ont la composition suivante :

De 20 à 200° C. : 50 parties en poids ;  
De 200 à 320° C. : 30 parties en poids ;  
Au-dessus de 320° C. : 20 parties en poids ;

« Gasol » (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) : 10 parties en poids.

On voit donc qu'alors que, suivant cet exemple comparatif, on recueille environ 46 gr. de fraction « huiles Diesel » par mètre cube normal de gaz de synthèse idéal, lorsqu'on opère suivant la présente invention avec lavage alcalin il se forme environ 130 gr. de fraction « huiles Diesel » par mètre cube normal de gaz de synthèse idéal.

Le dessin schématique ci-annexé représente à titre d'exemple un appareil permettant la mise en œuvre du procédé suivant la présente invention.

Considérant d'abord la fig. 1, 1 désigne une conduite servant à introduire le gaz de synthèse au moyen d'une pompe 2 et d'une conduite 3 par des becs 4 dans le récipient de réaction 5. 6 désigne une suspension de catalyseur de synthèse dans un hydrocarbure liquide. 7 est un filtre qui retient le catalyseur et à travers lequel on soutire du milieu de suspension renfermant des produits de réaction par la conduite 8 et la vanne 9 dans un mélangeur 10. Le mélange de milieu liquide et de solution alcaline est soutiré du mélangeur 10 au moyen de la conduite 13 qui l'amène au récipient de décantation 14 duquel l'alcali usé est soutiré en 15. Le milieu liquide est soutiré du récipient de décantation par la conduite 16 et

amené à un mélangeur 17 dans lequel il est lavé à fond au moyen d'eau introduite par la conduite 18. Le produit lavé se rend du mélangeur 17 par la conduite 19 dans un récipient de décantation 20 d'où l'eau est soustrée en 21. Les produits de réaction qui demeurent dans la phase liquide peuvent être soustrés du récipient de décantation par la conduite 22 et envoyés à la distillation et au besoin au raffinage 24.

Du récipient de décantation 20 le milieu liquide est réintroduit dans le récipient de réaction 5 par la conduite 23. Un complément de milieu liquide peut au besoin être introduit par la conduite 30. Les gaz et produits de réaction à l'état de gaz et de vapeur peuvent être retirés du récipient de réaction en 25.

La fig. 2 représente une installation permettant la mise en œuvre de plusieurs étapes du procédé suivant la présente invention. Le gaz de synthèse est introduit de 1, par la pompe 2 et la conduite 3, dans les récipients de réaction 4a, 4b, 4c et 4d. Des refroidisseurs peuvent être disposés si on le désire entre les récipients de réaction. 5a, 5b, 5c et 5d désignent des suspensions de catalyseurs dans un milieu de suspension. 29a, 29b, 29c et 29d sont des appareils pour laver au moyen d'une solution alcaline le milieu liquide de suspension séparé du catalyseur, pour évacuer les produits de réaction liquides et pour restituer au cycle le milieu de suspension lavé. Les gaz et produits de réaction à l'état de gaz et de vapeur peuvent être retirés en 25.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour augmenter dans la synthèse à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, le rendement en hydrocarbures bouillant dans la zone des huiles Diesel, consistant à transformer le gaz de synthèse en présence d'un catalyseur de synthèse dans un milieu liquide, à retirer sans interruption ou par intermittences une partie dudit milieu liquide de l'enceinte de réaction, à le laver au moyen d'un réactif alcalin afin d'en éliminer les acides gras formés à titre de sous-produits dans la synthèse et à réintroduire dans l'enceinte de réaction le milieu liquide lavé;

2° On opère en présence d'un catalyseur de synthèse du groupe du fer;

3° Le catalyseur employé est un catalyseur au cobalt;

4° On opère au moyen d'un excès de réactif alcalin;

5° Le catalyseur de synthèse est suspendu dans un milieu liquide;

6° On lave soigneusement à l'eau le milieu liquide qu'on a précédemment lavé au moyen d'un réactif alcalin;

7° Comme réactif alcalin on emploie une solution aqueuse diluée de soude ou de potasse caustique;

8° Les produits de réaction liquides définitifs sont retirés du milieu liquide qu'on a lavé au moyen d'un réactif alcalin;

9° On opère au moyen d'un catalyseur au cobalt additionné d'oxyde de thorium;

10° Le catalyseur au cobalt est additionné d'oxyde de magnésium;

11° On opère au moyen d'un catalyseur au cobalt additionné d'oxyde d'aluminium;

12° Le catalyseur au cobalt est rapporté sur de la terre de diatomées;

13° Comme milieu liquide on utilise un hydrocarbure liquide provenant du procédé lui-même;

14° Lorsqu'on emploie un catalyseur au cobalt on maintient une température comprise entre 180 et 220° C. et une pression de 2 à 50 atm.;

15° On opère à une température comprise entre 185 et 200° C. et sous une pression de 7 à 15 atm.;

16° On met en œuvre un gaz de synthèse contenant, relativement au monoxyde de carbone, une proportion d'hydrogène comprise entre 2,5:1 et 1:1;

17° Pour produire des hydrocarbures liquides contenant en prédominance des fractions bouillant dans la zone des huiles Diesel on fait passer par heure et par kilogramme de cobalt une quantité de monoxyde de carbone et d'hydrogène comprise entre 1 et 4 m<sup>3</sup> normaux à travers une enceinte de réaction contenant un catalyseur à base de cobalt, d'oxyde de thorium, d'oxyde de magnésium et de terre de diatomées suspendu dans un milieu liquide constitué par une fraction « huile Diesel » sous une pression de 11 atm. et à une température de 190° C., on

soutire sans interruption de l'enceinte de  
réaction une partie dudit milieu de suspen-  
sion tout en retenant le catalyseur, on lave  
au moyen d'un réactif alcalin ladite suspen-  
5 sion soutirée afin d'en éliminer les acides  
gras formés à titre de sous-produits dans la  
synthèse, on poursuit son lavage au moyen  
d'eau, on en dérive une partie en vue de  
recueillir des produits de réaction et l'on  
10 restitue au cycle dans l'enceinte de réaction  
le milieu lavé;

18° A titre de produits industriels nou-  
veaux, les hydrocarbures obtenus par le pro-  
cédé ci-dessus défini.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN  
SYNTHESE MAATSCHAPPIJ

(INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :

Blétry.

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

FIG. 1

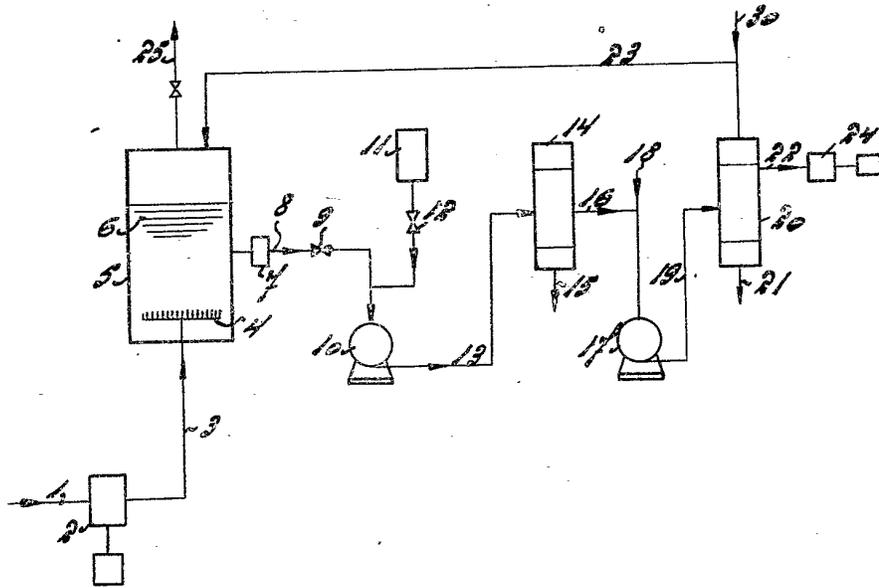


FIG. 2

