

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 918.720

## Synthèse d'hydrocarbures.

Société dite: STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 11 décembre 1945, à 14<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 novembre 1946. — Publié le 17 février 1947.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 14 décembre 1944, au nom de M. Alexis VOONIES Jr. — Déclaration du déposant.)

Les caractéristiques nouvelles de la présente invention sont exposées dans la description suivante en se référant au dessin annexé.

Jusqu'ici, antérieurement à la présente invention d'autres chercheurs ont réalisé la synthèse des huiles d'hydrocarbures par réaction de CO et d'hydrogène en proportions stoechiométriquement correctes en présence d'un catalyseur approprié suivant des conditions connues de température, pression et vitesses d'alimentation. La présente invention concerne des perfectionnements à ce type de synthèse lorsqu'il est réalisé par l'emploi de la technique dite à catalyseur fluide, ou, en d'autres termes, lorsque le catalyseur sous forme de poudre est maintenu en suspension dans les gaz de réaction pendant la réaction.

Dans un réacteur pour la synthèse d'hydrocarbures fluides fonctionnant dans une installation commerciale où le taux de production doit être maintenu à un maximum compatible avec l'ensemble de l'installation, il est désirable d'avoir quelques moyens de compenser les fluctuations de vitesse de réaction.

On peut supposer que le taux total d'alimentation du gaz de synthèse sera maintenu approximativement constant et que le niveau du catalyseur dans le réacteur à fluides sera également maintenu approximativement constant afin de

profiter de l'utilisation optimum de surface de refroidissement dans le réacteur et afin d'éviter les cas dans lesquels les niveaux élevés de catalyseur peuvent causer un entraînement excessif de catalyseur dans les vapeurs hydrocarbonées sortant du réacteur. D'autre part, le vieillissement naturel du catalyseur avec le temps a tendance à donner une conversion moindre pour un niveau déterminé de catalyseur et pour un taux d'alimentation déterminé. De même, les fluctuations dans la composition du gaz de synthèse peut augmenter ou diminuer la vitesse de réaction. Une diminution de l'activité du catalyseur peut être compensée jusqu'à un certain point par l'augmentation du niveau de température de l'opération, mais ceci ne donne généralement pas satisfaction du point de vue de la distribution du produit. Le présent procédé rend constante la vitesse de réaction sans avoir recours à l'augmentation ni à la diminution du niveau de température. Le présent procédé consiste à régler la vitesse de réaction en réglant l'activité du catalyseur, ce que l'on obtient soit en renforçant le catalyseur au moyen d'une matière plus active (laquelle peut être le constituant actif sans support, ou peut être un catalyseur plus fortement imprégné, ou peut être simplement du catalyseur frais du type déjà contenu dans le réacteur), soit en affaiblissant le

catalyseur par adjonction d'un diluant (qui peut être la matière utilisée comme base du catalyseur).

Le dessin annexé représentant schématiquement un appareil approprié, susceptible d'être utilisé pour la réalisation de ces perfectionnements, permettra de mieux comprendre l'invention.

En se référant au dessin, on introduit dans le système, par l'intermédiaire de la canalisation 10 dans le réacteur de synthèse 12, un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le rapport molaire approximatif de 2 à 1 et contenant de préférence moins de 10% de matières inertes telles que  $N^2$  ou  $CH^4$  ou  $CO^2$ . Ce réacteur contient une masse de catalyseur fluidifié qui est sous forme de poudre dont les particules sont de grosseur passant au tamis 30 à 400. Le catalyseur peut être du Co renforcé de  $MgO$  ou de  $ThO^2$  supporté par de la terre d'infusoires, des argiles, ou des bases de gel synthétique, telles que le gel de silice. On peut également utiliser d'autres catalyseurs tels que ceux contenant du fer. Le réacteur est pourvu d'une pièce perforée G à travers laquelle passent les gaz arrivant dans le réacteur, cette pièce G facilitant la distribution uniforme du gaz dans tout le catalyseur. Le réacteur est également pourvu de tubes de refroidissement immergés dans la masse du catalyseur fluidifié, destinés à évacuer la chaleur de réaction et à régler et maintenir la température du lit de catalyseur au niveau voulu. On réalise cette élimination de chaleur en faisant bouillir un liquide, tel que l'eau, dans les tubes de refroidissement. En réglant la vitesse linéaire du gaz dans les limites de, par exemple, 0,6 à 1,5 mètre/seconde, de préférence de 0,15 à 0,45 mètre/seconde, il se forme une suspension dense de catalyseur dans le gaz. En réglant la quantité de catalyseur présente dans le réacteur et la vitesse verticale du gaz, le niveau supérieur de la phase dense se trouvera en L, soit à environ 3 mètres au-dessus de la grille G. Comme mentionné précédemment dans une installation commerciale, il est désirable de maintenir plus ou moins constant le niveau supérieur L. Mais, comme indi-

qué plus haut, au fur et à mesure que la période de réaction avance, la vitesse de réaction, et en conséquence la formation du produit désiré, a tendance à diminuer étant donné l'affaiblissement de l'activité du catalyseur. En conséquence, la présente invention offre les moyens d'augmenter l'activité du catalyseur en y introduisant continuellement par une trémie d'alimentation 13 par l'intermédiaire du tuyau 14, une certaine quantité du constituant actif du catalyseur. Ainsi, on supposera que le catalyseur soit du cobalt activé par de l'oxyde de thorium et supporté par une base. On ajoute du cobalt sous forme de poudre, ou du cobalt et de l'oxyde de thorium, ou du cobalt et de la magnésie, ou un autre métal actif pour opérer la catalyse de la réaction de synthèse, de la trémie d'approvisionnement 13 par la canalisation 14. Le catalyseur en poudre ajouté peut être soit sous la forme de métal pur et d'oxyde métallique, soit sous la forme classique d'un catalyseur dilué dans lequel le métal et l'oxyde métallique sont supportés par des matières telles que la terre d'infusoires, les argiles, ou les bases de gels synthétiques. Le taux d'addition de la matière catalytique fraîche par la canalisation 14 dépendra de nombreux facteurs tels que le pourcentage ou la concentration du métal actif et de l'oxyde métallique activant dans le catalyseur ajouté, et dépendra également des conditions maintenues dans le réacteur 12. Ainsi, en général, lorsque l'on maintient des vitesses de production et des températures élevées, pour maintenir une activité uniforme, il sera nécessaire d'augmenter les taux de remplacement du catalyseur. La moyenne du taux d'adjonction de catalyseur frais comprise entre environ 0,05 et 1,0% de la quantité de catalyseur utilisée par jour. Pour maintenir un niveau déterminé de catalyseur fluidifié dans le réacteur, il sera nécessaire, comme il sera expliqué plus loin, de retirer une quantité de catalyseur usé équivalente à celle introduite par la canalisation 14.

En se référant à nouveau aux conditions générales régissant dans le réacteur, il est préférable que les conditions suivantes soient maintenues :

	GRANDES LIMITES.	LIMITES PRÉFÉRABLES.
Température.....	188-345° C	182-232° C
Pression au manomètre.....	atmos.-52,6 kg/cm <sup>2</sup>	atmos.-8,7 kg/cm <sup>2</sup>
Durée du séjour dans le réacteur.....	5-60 sec.	10-30 sec.
Catalyseur.....	32% Co; 5% Th; terre	d'inf. etc., complément
Rapport molaire $H^2$ à Co.....	1-3	1,90-3,10.

Suivant les conditions indiquées, les produits de la réaction sortent par la canalisation 20, et sont amenés à un système de purification, condensation et récupération indiqué en 22. Le procédé de récupération de l'huile d'hydrocarbure bouillant dans les limites du gas oil et de l'essence de naphte n'entre pas dans le cadre de l'invention, et l'expert dans cette partie comprendra que l'huile de la canalisation 20 nécessite un traitement ultérieur, tel que l'aromatization, le reformage, le cracking catalytique, et autres, pour donner une essence définitive de bonne qualité. On fera également remarquer qu'une bonne pratique nécessite l'emploi de dispositifs de séparation des solides soit à la partie supérieure du réacteur 12, soit disposés dans la canalisation 20 pour récupérer le catalyseur, et nécessite également l'épuration des vapeurs avec de l'huile lourde liquide pour éliminer des vapeurs d'huile le catalyseur entraîné. Ces procédés de récupération des dernières traces de catalyseur dans les vapeurs du produit brut sont classiques et n'ont pas besoin d'être décrits plus longuement ici car ils n'entrent pas dans le cadre de la présente invention.

Sous ce rapport, on fera toutefois remarquer que les vapeurs comprises dans l'espace S au-dessus du niveau L dans le réacteur 12 ne comportent que des quantités peu importantes de catalyseur. C'est-à-dire que, tandis que la densité de la suspension entre la grille G et le niveau L dans le réacteur peut être de 240 à 480 kgr./mètre cube, la densité des vapeurs sortant à la partie supérieure de la zone de réaction peut être de l'ordre de 0,040 à 0,048 kgr./mètre cube.

On fera également remarquer que pendant la réaction de synthèse, il se forme des huiles lourdes et/ou des matières cireuses sur le catalyseur et, en conséquence, il est désirable d'évacuer ce catalyseur continuellement par l'intermédiaire d'un tuyau montant 15 et de le soumettre à un lavage avec, par exemple, une huile d'hydrocarbure dans une zone indiquée en 16 dans le but de le réactiver et de l'épurer. Après ce traitement de lavage, on peut faire retourner le catalyseur dans la zone de réaction. Une certaine quantité de catalyseur, évacuée par le tuyau montant 15 doit être en permanence reliée du système pour compenser la quantité de catalyseur frais amené par la canalisation 14. Alternativement, ou simultanément, une partie

du catalyseur récupéré du système par la haut 22 peut être définitivement rejetée.

La souplesse de la présente invention permet également de prendre des mesures dans l'éventualité du maintien d'une activité constante du catalyseur lorsque les conditions de fonctionnement favorisent une augmentation de l'activité de celui-ci. Tel est le cas dans les périodes transitoires de fonctionnement, lorsque, par exemple, la température de réaction s'élève. Dans ce cas, on peut ajouter une poudre inerte, telle que la terre d'infusoires non imprégnée, de l'argile ou un gel synthétique, par l'intermédiaire de la canalisation 14.

Pour résumer brièvement, la présente invention est relatif au maintien de l'uniformité d'activité du catalyseur employé dans la synthèse des hydrocarbures à partir d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Pour cette réaction, les catalyseurs consistent en un métal actif, un oxyde métallique activant et, ou un support approprié. Les fluctuations de vitesse de réaction sont compensées, suivant le procédé par l'addition de constituants frais au mélange de catalyseur. On peut renforcer le catalyseur dans la zone de réaction en ajoutant un métal catalytiquement actif et/ou un oxyde activant, de façon continue ou à des intervalles de temps préalablement déterminés; dans une des variantes de l'invention, le matière ajoutée dans le réacteur a la même composition que celle primitivement présente. Si, à un moment donné, on désire obtenir des conversions anormalement élevées, une autre variante de l'invention comprend l'adjonction d'un diluant, tel que le support du catalyseur.

#### RÉSUMÉ.

Synthèse des hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène caractérisée par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° On fait passer de façon continue à travers une zone de réaction, un mélange de CO et d'hydrogène en permettant le contact avec un catalyseur pulvérisé à constituants multiples maintenu sous la forme d'une suspension dense dans la zone de réaction on permet aux réactifs de rester dans la zone de réaction, dans les conditions nécessaires à la réaction, pendant une période de temps suffisante pour réaliser la conversion désirée, on récupère à titre de produit un courant de vapeur de ladite zone de réaction,

et on maintient l'activité du catalyseur à un niveau sensiblement constant par addition d'un constituant du catalyseur;

2° Le catalyseur est constitué par du cobalt activé par de l'oxyde de thorium supporté par une base, et l'on ajoute dans la zone de réaction, du cobalt métallique mélangé avec de l'oxyde de thorium mais non mélangé avec un support;

3° On ajoute un constituant actif du catalyseur dans la zone de réaction pour maintenir l'activité du catalyseur;

4° On peut également ajouter un constituant inerte du catalyseur, dans la zone de réaction, pendant la période initiale de réaction pour réduire l'activité anormalement élevée du catalyseur;

5° Le catalyseur consiste en un constituant actif porté par un support;

6° Le catalyseur peut être du cobalt activé par le  $MgO$ ;

7° On envoie sous pression un mélange conte-

nant  $H^2$  et  $CO$  à travers une masse fluidifiée de catalyseur pulvérisé dans une zone de réaction maintenue à des températures élevées, ledit catalyseur contenant du cobalt et un activant supporté par un gel de silice, on maintient la masse du catalyseur à un niveau sensiblement constant dans la zone de réaction et on maintient l'activité du catalyseur à une valeur sensiblement constante en changeant aux moments voulus les proportions de cobalt par rapport aux autres ingrédients suivant l'activité du catalyseur;

8° Le pourcentage de cobalt dans le catalyseur excède celui de la matière d'activation;

9° La matière d'activation est l'oxyde de thorium ou le  $MgO$ .

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNET et RINOT.

