

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14, — Cl. 4.

N° 919.065

Synthèse d'hydrocarbures.

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

Demandé le 17 décembre 1945, à 14^h 29^m, à Paris.

Délivré le 18 novembre 1946. — Publié le 26 février 1947.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 20 décembre 1944, au nom de M. Walter J. SCHARMANN. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la fabrication de produits au moyen de procédés impliquant la réaction mutuelle des oxydes du carbone et de l'hydrogène donnant comme résultat

5 la production de substances telles que le méthanol et autres alcools, les hydrocarbures liquides et les composés oxy-organiques. L'invention concerne plus particulièrement la fabrication d'hydrocarbures de valeur, contenant plus d'un

10 atome de carbone dans la molécule du fait de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. L'invention concerne plus particulièrement un procédé perfectionné pour régler la quantité de produits de poids moléculaire élevé qui sont absorbés par le catalyseur et est utilisé dans ce que

15 l'on appelle la technique des solides fluides, dans laquelle, pendant la synthèse des hydrocarbures, le catalyseur est sous forme de poudre et est maintenu en une suspension dense dans

20 la zone de réaction en mélange avec les corps en réaction. Ceci est réalisé en faisant circuler ces corps dans le sens ascendant dans la zone de réaction, à une vitesse qui est suffisante pour maintenir le catalyseur en état de turbulence au

25 sein de la suspension dense mentionnée ci-dessus. Dans ce mode opératoire, les produits obtenus dans la synthèse, ainsi que toute substance n'ayant pas réagi et une petite quantité du catalyseur entraînés sortent d'un point au sommet de

30 la chambre de réaction après avoir traversé plu-

sieurs séparateurs cyclone qui servent à enlever la plus grande partie du catalyseur de la matière sous forme gazeuse par action centrifuge. Le catalyseur séparé par les cyclones est ramené à la zone de réaction.

35

Au cours de la synthèse au sein de la suspension dense, il peut se former des hydrocarbures d'une gamme étendue de poids moléculaires. Le poids moléculaire varie depuis celui du méthane aux corps à point d'ébullition élevé

40 dont quelques-uns existent sous forme solide à la température ambiante et pour cela sont ordinairement connus sous le nom de cires. Les conditions opératoires de température et de pression dans la zone de réaction déterminent la

45 quantité d'hydrocarbures plus lourds qui doivent être enlevés comme gaz avec les autres corps gazeux sortant de la chambre de réaction. Sous certaines conditions de fonctionnement, la

50 vitesse de production des hydrocarbures plus lourds dépasse la vitesse d'enlèvement des corps quittant la chambre de réaction. En conséquence, il se produit une condensation et ces hydrocarbures plus lourds sont alors contenus sur le

55 catalyseur sous forme de liquides. Si on laisse se former le liquide sur le catalyseur, on arrive à une condition pour laquelle les particules de catalyseur commencent à se coller les unes aux autres, en perdant ainsi les véritables caractéristiques d'un fluide. La petite quantité de cata-

60

lyseur qui n'est pas enlevée par les gaz sortant du sommet de la chambre de réaction, contiendra également du liquide, s'il en a été déposé sur le catalyseur dans la chambre de réaction. La
 5 quantité de catalyseur, plus le fluide occlus, enlevé de cette manière, peuvent être encore insuffisants pour empêcher une plus forte accumulation de liquide sur le catalyseur à l'intérieur de la chambre de réaction sans atteindre
 10 les conditions « d'agglomération » non fluides, mentionnées ci-dessus. Il en résulte qu'il est nécessaire de réaliser l'enlèvement direct du catalyseur de la chambre de réaction suivi de l'enlèvement des liquides lourds ou des cires
 15 qu'il contient. Au point de vue de l'activité du catalyseur, il serait très avantageux d'opérer sensiblement sans dépôt d'huile ou de cire sur le catalyseur, étant donné qu'un dépôt excessif diminue l'activité du catalyseur à favoriser la
 20 synthèse. Toutefois, pour empêcher le dépôt, il faut une modification du procédé dans laquelle on élimine la production d'une huile lourde, soit par l'emploi de catalyseurs très sélectifs ou en réglant les conditions de température de trans-
 25 formation et de pression, de telle sorte que la totalité des huiles lourdes soit vaporisée ou entraînée hors de la chambre de réaction avec les corps en réaction. Les conditions ainsi requises ne sont pas compatibles avec l'utilisation la plus
 30 économique de la chambre de réaction et pour cela, une opération préférée serait une opération dans laquelle on laisserait une certaine quantité d'huile lourde ou de cire s'accumuler sur le catalyseur, sans partie de fluide.
 35 C'est donc le principal objet de la présente invention d'obtenir un procédé pour la synthèse des hydrocarbures, en partant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, dans lequel une certaine quantité de cire est maintenue sur le catalyseur, sans que ce dernier perde de ses propriétés fluides.
 40 Celui-ci et d'autres objets de la présente invention sont réalisés, en général, en retirant une partie du catalyseur de la zone de réaction pour l'amener dans une zone de lavage dans laquelle on fait circuler un solvant à travers le catalyseur pour dissoudre les produits liquides et la cire de ce dernier. Les conditions sont maintenues dans la zone de lavage de façon à enlever la
 50 plus grande partie de la cire et/ou d'huile du catalyseur.

La quantité ainsi enlevée, ainsi que la vitesse

à laquelle le catalyseur est enlevé de la chambre de réaction pour être lavé sont réglées de telle sorte que le catalyseur qui se trouve dans la
 55 chambre de réaction ne contiendra en moyenne pas plus de 90 % de la quantité d'huile ou de cire qu'il peut porter, tout en maintenant les véritables caractéristiques fluides. En général, cette quantité n'est pas supérieure à 25 % en
 60 poids du catalyseur et, pour certains catalyseurs, s'abaisse à 15 %.

D'autres objets de la présente invention, qui ne seront pas énumérés plus particulièrement, ressortiront de la description détaillée ci-après et du dessin. A titre d'exemple, on supposera que les gaz introduits comprennent l'hydrogène et l'oxyde de carbone et que la réaction est conduite sous certaines conditions afin de produire des constituants contenant plus d'un atome
 70 de carbone dans la molécule. En se référant donc au dessin, les gaz de synthèse sont introduits dans le système au moyen de la conduite 1, comprimés dans le compresseur 2 et mélangés à des gaz ramenés dans le cycle d'opérations, provenant de la conduite 3 et au catalyseur pro-
 75 venant du tuyau montant 4 de la chambre de réaction. Le mélange est conduit à travers le serpentin réfrigérant 5 et introduit dans la chambre de réaction 6 au moyen de la conduite 7. On peut
 80 introduire du catalyseur de complément dans le mélange de gaz de synthèse et de catalyseur au moyen de la trémie à catalyseur 8 par l'intermédiaire du tuyau 9.

La suspension de catalyseur est introduite
 85 à la partie inférieure du récipient de réaction et passe dans le sens ascendant dans ce récipient. Ainsi, les particules de catalyseur plus denses traîneront derrière les gaz ou vapeurs de suspension moins denses et la concentration du cata-
 90 lysateur dans la zone de réaction sera donc bien plus considérable que dans la suspension du catalyseur amenée à celle-ci. On préfère aussi généralement faire passer les gaz et/ou les vapeurs de bas en haut à travers la zone de réac-
 95 tion à une vitesse telle que les particules de catalyseur solides et les gaz et/ou vapeurs forment une masse de phase dense qui agit comme si elle avait une niveau analogue à un liquide en ébullition. Le catalyseur à l'intérieur de cette masse possède une concentration bien plus
 100 dense que le catalyseur qui se trouve dans le gaz et/ou les vapeurs au-dessus de ce niveau. En pratique, il y a une ligne de démarcation nette

entre ces deux phases qui produit le niveau. Toutefois, le niveau n'est pas tranquille mais agité comme la surface d'un liquide en ébullition. La formation d'une telle masse à phase dense avec
 5 sont pseudo-niveau se produit lorsque la vitesse du gaz est comprise entre 0,15 et 1,5 mètre par seconde, de préférence lorsque la vitesse d'introduction des gaz ne dépasse pas 0,45 mètre
 10 inférieure à 0,1 mètre par seconde. Bien que le niveau fournisse un point de dimmution brusque dans la densité du catalyseur, il est bien entendu que la densité du catalyseur à l'intérieur de cette masse à phase dense augmente vers la
 15 base. Avec les vitesses mentionnées, il y a une distribution uniforme de la dimension du catalyseur entraîné dans les gaz évacués.

La température de la zone de réaction 6 peut être réglée par la quantité et la température
 20 des matières qui y sont introduites, et/ou par les échanges de chaleur à travers les parois. Comme dans les procédés objet de la présente invention, les réactions sont généralement exothermiques et que l'on doit éviter de fortes augmentations de température dans la zone de réaction, c'est une caractéristique de l'invention d'enlever continuellement une partie de la masse à
 25 phase dense du catalyseur depuis la base de la zone de réaction, à travers le tuyau montant 4, où elle est mélangée avec les vapeurs de la matière introduite, refroidie dans l'échangeur 5 et ramenée dans la zone de réaction. Le tuyau 4 est une longue colonne verticale de hauteur suffisante pour fournir la pression désirée pour la
 30 circulation du catalyseur. Cette pression est analogue à la pression hydraulique ou hydrostatique d'une colonne de fluide, la pression étant une fonction directe de la densité de la poudre de catalyseur et de la hauteur de la colonne. Ce
 35 dispositif est particulièrement efficace comme moyen pour faire circuler le catalyseur et enlever l'excès de chaleur par échange de chaleur, en évitant ainsi tout appareil ayant des parties mobiles pour venir en contact avec le catalyseur.
 40 La partie inférieure de la colonne 4 comporte une soupape appropriée 10 pour régler la quantité de catalyseur évacué de celle-ci. Une soupape à tiroir classique à glissement réglable, que l'on peut ajuster pour régler la dimension de l'orifice à travers lequel passe la poudre convient à
 45 ce but, bien que l'on puisse utiliser d'autres types de soupapes. Cette soupape peut être

actionnée à la main ou automatiquement. Une chute de pression à travers la soupape 10 d'environ 0,14 à 0,35 kg./cm² est généralement
 55 désirée afin de fournir un réglage approprié de la circulation de la poudre de catalyseur.

Les produits de la réaction et le catalyseur mis en suspension dans ceux-ci sont retirés de la zone de réaction 6 par la conduite 11 et passent
 60 dans les zones 12 et 13 de séparation du catalyseur. Les produits gazeux sont retirés par la conduite 14 alors que le catalyseur séparé des gaz et/ou vapeurs dans les séparateurs 12 et 13 sont ramenés à la phase dense dans la zone de
 65 réaction 6 par l'intermédiaire des conduites 15 et 16 respectivement. Aux conditions habituelles de température et de pression régnant dans la zone de réaction, le catalyseur dans la masse de phase dense dans la chambre de réaction 6
 70 absorbe une partie des hydrocarbures plus lourds de la réaction qui leur fait perdre éventuellement leurs véritables caractéristiques de fluide. Afin d'empêcher cela, une partie du catalyseur est enlevée périodiquement ou continuellement
 75 du tuyau montant 4 par la conduite 23 et soumise à un traitement par lequel ces produits plus lourds sont éliminés.

On a déterminé qu'il existe une limite supérieure dans le pouvoir d'un catalyseur de synthèse finement divisé de transporter des huiles
 80 ou des cires absorbées tout en maintenant les caractéristiques de fluide. Cela dépend des caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur, mais en général, la quantité d'huiles ou de cires absorbées peut varier jusqu'à 25 % basée sur le poids du catalyseur, sans que celui-ci perde
 85 ses caractéristiques de fluide. Afin d'obtenir une limite de sécurité pour opérer sans perdre de la fluidité, il est préférable que la teneur en huile du catalyseur dans la chambre de réaction soit maintenue entre 1 et 90 % de la capacité
 90 d'emmagasinage d'huile du catalyseur, au point de vue de la fluidité. Conformément au mode opératoire préféré adopté pour la présente invention, le catalyseur ne doit pas contenir plus
 95 de 15 % en poids d'huile ou de cire.

En conséquence, le catalyseur enlevé par le tuyau 4, par l'intermédiaire de la conduite 23, est introduit dans une zone 24 où se fait l'en-
 100 lèvement de la cire, zone dans laquelle elle est soumise à l'action d'un solvant introduit par la conduite 25. Ce solvant peut être une huile telle que l'essence de naphte ou un hydrocarbure

comme le benzène ou un hydrocarbure liquéfié tel que le pentane ou le butane. Ce solvant peut aussi être constitué par une fraction appropriée du produit synthétique.

5 La quantité de catalyseur lavée dans la zone 24 est inversement proportionnelle au rendement de l'opération de lavage. Pour des raisons économiques, afin de réduire la quantité de catalyseur à faire circuler, le rendement de l'opération de lavage doit être tel qu'au moins 50 % et de préférence 100 % de la cire et/ou de l'huile soient enlevés. Afin de maintenir le rapport désiré de cire/catalyseur dans la chambre de réaction, il est nécessaire de retirer, laver et ramener dans le cycle (en admettant que 100 % de la cire et de l'huile soient enlevés), un kilogramme de catalyseur à l'heure pour chaque unité de poids de cire ou d'huile à retenir sur chaque kilogramme de catalyseur dans la chambre de réaction.

Par exemple, si on suppose que le procédé conforme à la présente invention produit 4.750 barils de 150 litres (soit 760 m³) par jour d'huile synthétique d'une densité de 55° A.P.I. avec une production d'huile lourde ou de cire de 5 %, basés sur l'huile synthétique produite, la quantité d'huile lourde ou de cire demeurant dans la chambre de réaction sera, par heure, de :

$$30 \quad 4.750 \times 120 \times \frac{0.05}{24} = 1.187 \text{ kg./heure.}$$

(Le chiffre 120 représente le poids en kilogrammes de chaque baril d'huile synthétique.)

Si l'on désire maintenir la concentration moyenne d'huile lourde ou de cire du catalyseur dans la chambre de réaction à la valeur de 0.15 kg. par kg. de catalyseur, alors la quantité de catalyseur à laver (en admettant que l'on enlève 100 % d'huile et de cire dans la zone de lavage) sera de :

$$40 \quad \frac{1.187}{0.15} = 7.920 \text{ kg./heure.}$$

Si, d'autre part, le rendement de l'opération de lavage est seulement de 50 %, alors 0.075 d'huile ou de cire seront retenus sur le catalyseur en cours de recyclage dans la chambre de réaction et la quantité de catalyseur lavé devra être doublée, ou :

$$45 \quad \frac{1.187}{0.075} = 15.840 \text{ kg./heure.}$$

Le solvant contenant la cire ou l'huile dissoute est retiré par l'intermédiaire de la con-

duite 26 et traité pour le séparer des matières dissoutes. Le catalyseur traité par le solvant est enlevé de la zone d'enlèvement de la cire, par l'intermédiaire de la conduite 27 et introduit dans la conduite 3 contenant les gaz synthétiques et ramené à la chambre de réaction 6 par l'intermédiaire du réfrigérant 5 et de la conduite 7. Comme indiqué ci-dessus, il est préférable de réaliser cette extraction de telle sorte que, de préférence, il n'y ait pas plus de 15 % en poids d'huile ou de cire contenus sur le catalyseur dans la chambre de réaction.

Les réactifs, les catalyseurs et les conditions de fonctionnement utilisés dans le procédé décrit ci-dessus varieront conformément à la nature des produits désirés, ces conditions étant déjà connues. Par exemple, dans la synthèse des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, la réaction est, de préférence, conduite à des pressions sensiblement atmosphériques ou modérément élevées avec un catalyseur contenant du cobalt, fer, nickel ou un autre métal qui peut être en mélange avec des agents d'activation, tels que les oxydes de chrome, de zinc, d'aluminium, de magnésium et des métaux de terres rares et que l'on peut déposer sur des supports tels que la terre d'infusores et la pierre ponce et l'argile et des gels synthétiques tels que les hydrates de silice et/ou d'alumine. Les gaz sont sensiblement dépourvus de soufre et d'oxygène et, pour des catalyseurs au cobalt, ils sont fournis dans le rapport d'environ un mol. d'oxyde de carbone pour deux mols d'hydrogène, la quantité totale de gaz fourni étant composée, par exemple, de 25 à 30 % d'oxyde de carbone et de 50 à 60 % d'hydrogène, le reste étant constitué par de l'azote ou autres gaz sensiblement inertes. Pour des catalyseurs au fer, on préfère un rapport de 1:1 de H²/CO. La température de la réaction peut être maintenue entre 177 et 232° C avec des catalyseurs contenant des composés du cobalt et de la magnésie; avec des catalyseurs contenant du fer, on utilise des températures comprises entre 288 et 344° C. En général, les températures de régime seront comprises entre 177 et 371° C suivant le catalyseur et les conditions utilisés. En outre, bien que la description ait été limitée à un procédé utilisant un catalyseur fluide dans lequel on fait circuler le catalyseur à travers la zone de refroidissement pour régler la température dans la cham-

bre de réaction. Il est bien entendu que l'on peut utiliser tout autre procédé du type fluide. par exemple, on peut obtenir le réglage de la température en refroidissant des surfaces à l'intérieur de la chambre de réaction ou de toute autre manière désirée.

5 Bien que la présente invention ait été décrite avec un certain degré de particularité, il est bien entendu que la présente description a été donnée uniquement à titre d'exemple et que de nombreuses modifications pourront être apportées dans les détails du fonctionnement sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

résultat.

15 La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation de produits organiques de valeur par la réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur solide finement divisé, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

20 1° Il consiste à effectuer la réaction en présence d'un catalyseur contenant de 15 à 25 % de son poids de cire et d'huile déposées :

25 2° La réaction étant réalisée en présence de catalyseur finement divisé, fluidifié, dans une zone de réaction dans laquelle la cire et l'huile sont adsorbées sur le catalyseur, on règle la quantité d'huile et de cire adsorbées sur le catalyseur, en éliminant d'une façon continue du catalyseur contenant la cire et l'huile adsorbées, de cette zone de réaction, en traitant ledit catalyseur afin d'enlever au moins une partie de cette cire et de cette huile, en recyclant dans la zone de réaction le catalyseur ainsi traité et en réglant la quantité de catalyseur traité en fonction de la quantité de cire et d'huile enlevée du catalyseur, de telle sorte que le catalyseur dans

ladite zone de réaction ne contienne pas davantage de cire et d'huile adsorbées qu'il peut porter tout en conservant les caractéristiques fluides ;

3° On enlève du catalyseur au moins 50 % de cire et d'huile adsorbées et la quantité de catalyseur traitée est réglée d'après la quantité de cire et d'huile enlevées dudit catalyseur, de telle sorte que la quantité de cire et d'huile adsorbée sur le catalyseur dans la zone de réaction ne soit pas supérieure à 90 % de la quantité que le catalyseur peut porter tout en conservant ses caractéristiques fluides ;

4° La quantité de cire et d'huile adsorbées sur le catalyseur dans la zone de réaction n'est pas supérieure à 15 à 25 % en poids ;

5° On retire de la zone de réaction un kilogramme de catalyseur contenant la cire et l'huile à l'heure par unité de poids de cire et d'huile à retenir par kilogramme de catalyseur dans cette zone, on enlève du catalyseur retiré la totalité de la cire et de l'huile adsorbées et on le remet en circulation dans ladite zone de réaction ;

6° Selon une variante, on retire de la zone de réaction deux kilogrammes de catalyseur contenant la cire et l'huile, à l'heure par unité de poids de cire et d'huile qui doivent être retenus par kilogramme de catalyseur dans cette zone, en enlevant du catalyseur ainsi retiré 50 % de la cire et de l'huile adsorbées et ramenant dans la zone de réaction ce catalyseur partiellement débarrassé de cire ou d'huile.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT et RIVEX.

N° 919.065

Société dite :
Standard Oil Development Company.

Pi. unique

