

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 930.214

Réglage de l'activité des catalyseurs.

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

Demandé le 4 juillet 1946, à 14<sup>h</sup> 11<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 août 1947. — Publié le 20 janvier 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 14 décembre 1945, au nom de M. Frank T. Barr. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne des perfectionnements au réglage de l'activité des catalyseurs utilisés dans les procédés catalytiques employant la technique des catalyseurs fluidifiés. L'invention concerne plus particulièrement un procédé de réglage de l'activité des catalyseurs employés dans la synthèse catalytique des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, réalisée par la technique des catalyseurs fluidifiés.

Il est connu dans la technique que l'activité des catalyseurs utilisés dans la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et H<sup>2</sup> diminue graduellement au cours de la réaction, d'où résulte une chute correspondante du taux de conversion et de la production des produits désirés. Suivant le type de catalyseur employé, la pureté du gaz de synthèse et les conditions de réaction de température, pression, composition du gaz et débit, la désactivation peut résulter de l'une ou plusieurs des causes suivantes : dépôt de produits de réaction non volatils de poids moléculaire élevé, comme la paraffine, sur le catalyseur, empoisonnement par les composés du soufre contenus dans le gaz de synthèse, dissolution du constituant actif du catalyseur dans les produits de réaction

liquides oxygénés, réaction chimique indésirable entre le constituant actif du catalyseur et les réactifs ou les produits de réaction, etc. Dans la plupart des cas, si la désactivation du catalyseur n'est pas enrayée, le taux de conversion peut s'abaisser, en un temps relativement court, deux à dix jours par exemple, appréciablement au-dessous de l'optimum et même au-dessous des niveaux économiques.

On peut compenser jusqu'à un certain point la diminution d'activité du catalyseur par une augmentation progressive correspondante de la température de réaction. Cependant, on ne peut élever la température de réaction de plus de 28 à 42° C. environ au-dessus de la température optimum utilisée pour le catalyseur frais, sans nuire à la réaction de synthèse excessivement sensible à la température et sans entraîner la formation de quantités excessives de coke ou de gaz indésirables. Ces conditions ont conduit à des arrêts relativement fréquents des installations de synthèse à couches fixes afin de permettre le remplacement du catalyseur désactivé par de la matière fraîche ou régénérée. L'application de la technique des catalyseurs fluides à la synthèse des hydrocarbures a supprimé cette difficulté. Cette

technique employant le catalyseur sous forme d'une masse dense, en turbulence, de solides, finement divisés, fluidifiés par les réactifs et les produits gazeux de la réaction, permet l'addition continue ou périodique de catalyseur pulvérisé à la phase de catalyseur fluidifié et son retrait de cette phase. Le procédé permet de régler de manière satisfaisante l'activité du catalyseur sans faire varier la température de réaction et sans gêner la continuité du procédé.

Toutefois, le mode opératoire mentionné en dernier lieu a un autre inconvénient sérieux. Du fait de la grande turbulence et de la distribution uniforme de gaz et de solides qui sont les caractéristiques de la phase à catalyseur fluide, l'activité du catalyseur est de même pratiquement uniforme dans toute la phase de catalyseur. Ainsi, lorsqu'on essaie de régler l'activité du catalyseur par l'introduction périodique ou continue de catalyseur frais dans le réacteur et par le retrait simultané du catalyseur désactivé du réacteur, on retire effectivement du catalyseur d'activité moyenne plutôt que du catalyseur de la plus faible activité comme il serait désirable. Ce principe est vrai quel que soit l'éloignement des points d'introduction et de retrait du catalyseur. Le retrait de catalyseur désactivé alternant avec l'introduction de catalyseur frais provoque des fluctuations considérables de volume de la couche de catalyseur et gêne sérieusement la continuité du procédé.

La présente invention supprime les difficultés sus-mentionnées et offre divers avantages supplémentaires. La description suivante, donnée en référence aux dessins représentant des vues semi-schématiques de l'appareil destiné à réaliser l'invention, permettra de comprendre clairement ces avantages, la nature de l'invention ainsi que la manière de la réaliser.

Le but principal de l'invention est d'offrir un procédé perfectionné de réglage de l'activité des catalyseurs utilisés dans la synthèse catalytique des hydrocarbures à partir de CO et H<sup>2</sup> employant la technique des catalyseurs fluides.

Un autre but de l'invention est d'offrir un nouveau procédé pour maintenir une activité constante du catalyseur dans un

réacteur à catalyseur fluide pour la synthèse des hydrocarbures sans affecter la continuité de la réaction de synthèse, la température de réaction ni le volume de la couche du catalyseur.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront plus loin.

On a trouvé que ces buts pouvaient être réalisés d'une façon tout à fait générale en employant dans les installations à technique fluide l'opération en série à stades multiples et en chargeant chaque stade avec du catalyseur retiré d'un stade suivant dans l'ordre d'écoulement du gaz de synthèse. Par exemple, le gaz de synthèse frais peut être introduit dans la première d'une série de zones à catalyseur fluide, et de cette première zone dans une ou plusieurs zones suivantes à catalyseur fluide. Le catalyseur frais ou régénéré peut être chargé dans une dernière zone de catalyseur fluide, tandis que le catalyseur d'activité moyenne est retiré de celle-ci, de préférence au même débit, et chargé dans la zone qui la précède immédiatement, dans laquelle il se trouve encore désactivé par contact avec le gaz de synthèse relativement frais. L'activité moyenne du catalyseur dans cette dernière zone sera inférieure à celle du catalyseur dans ladite première zone de catalyse. On peut répéter cette façon de procéder jusqu'à ce que du catalyseur de la plus faible activité moyenne soit maintenu dans la première zone recevant le gaz de synthèse frais et le catalyseur peut ensuite être retiré de cette zone. On se rendra facilement compte que cette manière d'opérer permet le maintien d'une activité constante du catalyseur dans chacune des différentes zones de catalyse et le retrait exclusif du catalyseur de moindre activité sans affecter la continuité du procédé. Comme résultat, le maintien des conditions donnant une quantité optimum du produit désiré nécessite de plus faibles quantités de catalyseur frais. En outre, ce nouveau procédé possède encore le très souhaitable avantage de mettre en contact le gaz de synthèse frais et le plus réactif avec le catalyseur de plus faible activité tandis que le catalyseur frais très actif est mis en contact seulement avec du gaz de synthèse partiellement usé et moins réactif. Cette disposition permet

un meilleur réglage de la réaction et élimine les risques de surchauffage, de réactions excessives et un cracking excessif.

Comme mentionné ci-dessus, on peut  
5 utiliser deux ou plusieurs stades que l'on peut faire fonctionner soit de manière entièrement continue, soit par intermittence, suivant le taux de désactivation du catalyseur. On peut aménager les différentes  
10 zones de catalyseur fluide dans des réacteurs séparés, ou les combiner dans un seul réacteur qui peut être subdivisé par des grilles perforées en différentes zones de réaction de préférence superposées. Les produits de  
15 réaction peuvent être séparés des gaz de synthèse entre deux zones successives de catalyse. Cependant, on a trouvé que ces produits de réaction ne gênent pas le cours normal de la réaction dans les zones sui-  
20 vantes de catalyse et on peut faire passer les réactifs d'une zone à l'autre sans retrait immédiat des produits. On peut faire choix entre ces deux variantes du procédé selon l'invention suivant le taux de désactivation  
25 du catalyseur pour les raisons suivantes. Si l'on fait passer les réactifs d'une zone à l'autre sans retrait intermédiaire des produits par refroidissement et lavage par un liquide, une quantité appréciable de catalyseur entraîné par les gaz et vapeurs est  
30 transporté d'une zone à l'autre, même aux plus faibles vitesses d'écoulement des gaz, et malgré la plus efficace séparation sèche gaz-solides entre les zones. Ce phénomène  
35 tend à égaliser l'activité du catalyseur dans les différentes zones et à contrecarrer ainsi l'ultime but de la présente invention. L'effet d'égalisation du transfert de catalyseur sera moins prononcé aux grandes vitesses de cir-  
40 culation du catalyseur en sens opposé qu'aux faibles vitesses et disparaîtra pratiquement lorsque le taux de circulation du catalyseur sera suffisamment élevé, c'est-à-dire d'un ordre d'importance supérieur au taux de  
45 transfert du catalyseur. Selon l'invention, le taux de circulation du catalyseur est de préférence fonction du taux de désactivation du catalyseur, c'est-à-dire que plus le taux de désactivation du catalyseur est élevé, plus  
50 les taux d'alimentation de catalyseur frais et de retrait de catalyseur usé sont choisis élevés. En règle générale, il peut donc être

judicieux de retirer les produits de réaction entre les zones par refroidissement et lavage par un liquide accompagnés d'une sépara-  
55 tion du catalyseur entraîné si le taux de désactivation est faible, par exemple dans le cas de la synthèse à haute pression employant des catalyseurs à base de fer. On peut ramener le catalyseur ainsi séparé  
60 dans la zone de laquelle il avait été entraîné. Toutefois, lorsque le taux de désactivation est élevé, par exemple dans le cas de dépôts hydrocarbonés non volatils, particulièrement sur les catalyseurs à base de cobalt, il est  
65 préférable de faire passer les réactifs d'une zone à l'autre avec le catalyseur entraîné sans retrait intermédiaire des produits et de compter sur un taux plus élevé d'alimentation et de retrait de catalyseur pour éliminer l'effet préjudiciable de l'entraînement  
70 de catalyseur.

Les conditions de réaction au point de vue de la température, pression, composition et débit de gaz ainsi que les catalyseurs utilisés sont ceux connus dans la  
75 synthèse des hydrocarbures employant la technique des catalyseurs fluides. Les conditions de réaction efficaces dans toutes les zones de catalyse du procédé com-  
80 portent des températures comprises entre 176-126° C., des pressions comprises environ entre la pression atmosphérique et 35 kg./cm<sup>2</sup> au manomètre, et des compositions de gaz de synthèse d'environ 0,2 à  
85 2 mols de CO par mol de H<sub>2</sub>, les valeurs inférieures de ces limites étant préférables pour les catalyseurs à base de cobalt, et les valeurs supérieures pour les catalyseurs à base de fer, de la manière connue. 90  
La grosseur de particules du catalyseur peut varier du tamis 400 environ à 6 mm. approximativement, principalement suivant le poids spécifique du catalyseur et la vitesse superficielle des gaz dans les zones de cata-  
95 lyse, qui peut être comprise dans les larges limites de 10 cm. à 3 mètres par seconde. Le passage du catalyseur dans le système et d'une zone à l'autre peut être réalisé par n'importe quel dispositif courant, tel que les  
100 mécanismes d'alimentation à vis ou en étoile, les tuyaux montants, les tuyaux de trop plein, les dispositifs pneumatiques, etc. Après avoir ainsi exposé les caractéris-

tiques générales et buts de l'invention, celle-ci sera expliquée plus en détails par la description suivante donnée en référence aux dessins ci-joints, sur lesquels :

5 La figure 1 est une représentation semi-schématique d'un système à un seul réacteur propre à la réalisation d'une forme de réalisation de la présente invention;

Et la figure 2 est une représentation en 10 partie schématique d'un système à réacteurs multiples propres à la réalisation d'une autre forme de réalisation de l'invention.

Considérant maintenant en détail la figure 1, le système représenté sera décrit 15 ci-dessous en ce qui concerne la fabrication des hydrocarbures solides et liquides en partant de CO et H<sup>2</sup>, utilisant un catalyseur finement divisé à base de cobalt dans un réacteur à catalyseur fluide à fonctionne- 20 ment continu, ce qui indique un taux relativement élevé de désactivation du catalyseur dû aux dépôts sur le catalyseur de matières hydrocarbonées de poids moléculaire élevé, telle que la paraffine. Il est bien 25 entendu toutefois que l'appareil est facilement adaptable à d'autres conversions comportant des taux analogues de désactivation du catalyseur. Le système se compose essentiellement de trois zones de conversion 30 superposées 10, 20 et 30, qui sont réunies en un seul réacteur vertical et séparées par des grilles ou plaques perforées horizontales 12 et 22. Des tuyaux de trop-plein 14 et 24, qui peuvent être pourvus de robinets de réglage 15 et 25, sont chargés du transport du catalyseur finement divisé de la zone 10 à la zone 20 et de la zone 20 à la zone 30. Le tuyau montant 34 muni du robinet de réglage 35 sert au retrait du 40 catalyseur du système.

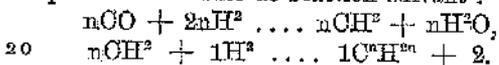
Pendant le fonctionnement, le catalyseur à base de cobalt finement divisé, frais ou régénéré, de grosseur de particule fluidifiable, qui peut être supporté par une matière siliceuse, telle que la terre d'infusoires, 45 est alimenté de la trémie 7 par la canalisation 3 munie d'un robinet de réglage 5, dans la zone 10 par n'importe quel dispositif courant, tel que transporteurs mécaniques, tuyaux de montée aérés, etc. Le gaz de synthèse composé de CO et H<sup>2</sup> en por- 50

portions convenables est introduit, par la canalisation 40 pourvue d'un robinet de réglage 45, dans la zone 30, de préférence 55 en un point situé au-dessous de la grille 22. Le catalyseur pulvérisé forme dans la zone 10 une masse dense de solides en turbulence ayant un niveau supérieur bien déterminé L<sup>10</sup>, fluidifiés par les réactifs 60 gazeux et les produits de réaction à l'état de gaz et de vapeur passant des zones 20 et 30 dans la zone 10 à travers la grille 12. Le catalyseur déborde par le tuyau montant 14 dans la zone 20 pour y former de 65 manière semblable une phase dense de catalyseur fluidifié ayant un niveau supérieur L<sub>20</sub>. De la zone 20, le catalyseur déborde par le tuyau 24 dans la zone 30 pour y former une masse fluidifiée dense de niveau 70 supérieur L<sub>30</sub>, duquel le catalyseur est retiré par le tuyau montant 34 pour récupération de paraffine et régénération du catalyseur.

Le gaz de synthèse frais montant subit 75 une conversion partielle dans la zone 30 par contact avec le catalyseur ayant la plus faible activité dérivé des zones de conversion ultérieures 10 et 20. Les produits de la conversion, à l'état de vapeurs, et les réactifs non convertis passent de la zone 30 dans 80 un séparateur de gaz-solides ordinaire, centrifuge ou électrique, 37, dans lequel la masse de catalyseur entraîné est retirée pour être ramenée par le tuyau 38 dans la phase de catalyseur dense de la zone 30. Les gaz 85 et vapeurs de teneur sensiblement réduite en réactifs et solides entraînés entrent dans la phase dense de la zone 20 à travers la grille 22 pour subir une autre conversion encore incomplète de CO et H<sup>2</sup> par contact 90 avec du catalyseur d'activité plus élevée. Les gaz et vapeurs pris à la tête de la zone 20 sont passés dans le séparateur gaz-solides 27 équipé avec un tuyau de retour des solides 28 et, de là, à travers la grille 12, 95 entrent dans la phase de catalyse dense de la zone 10 dans laquelle a lieu la conversion des quantités restantes de CO et H<sup>2</sup> par contact avec le catalyseur frais d'activité la plus élevée. Les produits de la conversion 100 vapeurs et gaz ainsi que les gaz de synthèse non convertis sont pris à la tête de la zone 10, passent dans un séparateur gaz-solides 17, pourvu d'un tuyau de retour des solides

18, et sont retirés du réacteur par la canalisation 19 en vue du traitement pour la récupération des produits désirés. Le catalyseur entraîné du séparateur 17 et récupéré dans le système de récupération des produits (non représenté) peut être ramené à la trémie d'alimentation 1. Les gaz de synthèse non convertis peuvent être remis en cycle dans la canalisation d'alimentation des gaz 40 après ou avant l'élimination complète des produits.

Sur le dessin, les diamètres des zones 30, 20 et 10 sont représentés comme diminuant dans le sens de l'écoulement des gaz. Cette caractéristique est désirable pour compenser la contraction des gaz qui a lieu au cours de la conversion, et qui peut être expliquée par le mécanisme de réaction suivant :



Une réduction progressive des diamètres comme celle indiquée permet le maintien dans toutes les zones de vitesses spatiales et superficielles des gaz et vapeurs approximativement constantes, ce qui facilite le réglage de la conversion et de la fluidification. La chaleur de réaction peut être éliminée des zones de réaction au moyen de dispositifs de refroidissement 18, 26 et 36 disposés respectivement à l'intérieur des phases de catalyse denses des zones 10, 20 et 30. Ces dispositifs de refroidissement peuvent être de n'importe quel type courant tels que des serpentins dans lequel passe un courant de refroidissement, ou des serpentins remplis d'une matière de refroidissement ayant un point d'ébullition constant à la température désirée, ou autre dispositif analogue.

On comprendra facilement que le système représenté figure 1 permet le maintien d'une activité constante du catalyseur dans chaque zone de conversion et le retrait exclusif du catalyseur de la plus faible activité. Ceci peut être réalisé soit par circulation continue de catalyseur de la manière indiquée, soit par alimentation de catalyseur frais et retrait de catalyseur usé périodiques mais simultanés. Grâce à l'écoulement en contre-courant du catalyseur et des gaz de synthèse, et au changement de diamètre des zones de réaction, les conditions optima de température, pression et vitesses de gaz peuvent être

approximativement identiques dans toutes les zones, tandis que les niveaux des phases denses peuvent facilement être maintenus constants. Si on le désire, on peut utiliser deux seulement ou plus de trois zones de conversion.

Ce système est particulièrement destiné à effectuer les conversions impliquant des taux élevés de désactivation et de remplacement du catalyseur, telles que la synthèse des hydrocarbures sur catalyseur au cobalt qui entraîne la formation rapide sur le catalyseur d'un dépôt de matière carbonée non volatile telle que la paraffine. Dans ce cas, le taux élevé de remplacement du catalyseur surcompensera tout effet d'égalisation d'activité du catalyseur entraîné dans les gaz et transporté d'une zone à l'autre. Les conditions d'opération préférées pour l'obtention de plus de 150 grammes d'hydrocarbures liquides et solides très saturés par mètre cube normal de gaz de synthèse, par cette forme de réalisation de l'invention, peuvent varier dans les limites approximatives données ci-dessous :

Composition du catalyseur : 20-35 % de Co sur gel de silice;

Grosscur de particule du catalyseur : 15-60 % passant au tamis 325;

Température : 190°-232° C.;

Pression : 5 à 10 atm. abs.;

Rapport molaire CO : H<sup>2</sup> : 0,2-0,8 : 1;

Vitesse spatiale (volume de gaz/volume de catalyseur heure mesurée à 15° C. et 1 atm. abs.) : 200-500;

Vitesse superficielle du gaz : 45 cm./seconde;

Taux de remplacement total du catalyseur : 10-50 jours;

Taux de conversion (basé sur CO + H<sup>2</sup> dans le gaz d'alimentation initiale) :

1<sup>er</sup> stade (zone 30) : 33-50%,

2<sup>e</sup> stade (zone 20) : 33-35 %, 95

3<sup>e</sup> stade (zone 10) : 33-15 %.

Une autre forme de réalisation de l'invention, appropriée aux conversions impliquant n'importe quel taux et particulièrement des taux lents de désactivation et de remplacement du catalyseur est représentée figure 2. Le système représenté se compose essentiellement de deux réacteurs catalytiques à fluides, distincts, 210 et 220 qui coopèrent

par le tuyau de circulation de catalyseur 214 et par la canalisation à gaz 252 partant d'un système de récupération des produits reliés au réacteur 220, comme on pourra s'en rendre compte ci-après. Bien que le fonctionnement de ce système soit décrit en se référant particulièrement à la conversion à haute température et haute pression de CO et H<sup>2</sup> sur des catalyseurs à base de fer, impliquant une désactivation et un remplacement relativement lents du catalyseur, on remarquera que ce même système, ou un système analogue, peut être utilisé pour des conversions comportant des taux différents de désactivation du catalyseur.

Considérant maintenant en détail la figure 2, du catalyseur frais ou relativement frais à base de fer, de grosseur de particules fluidifiable, est introduit dans le réacteur 210 par la canalisation 201 au moyen de n'importe quel dispositif courant tel que trémies d'alimentation à pression, tuyaux montants, etc., pour former dans le réacteur 210 au-dessus de la grille 212 une phase de catalyseur dense, en turbulence, ayant un niveau supérieur bien déterminé L<sub>10</sub>, et fluidifiée par le gaz de queue du réacteur 220 arrivant par dessous la grille 212, comme on pourra s'en rendre compte plus clairement plus loin. Le trop-plein de catalyseur d'activité moyenne, un peu inférieure à celle du catalyseur frais, est retiré par le tuyau montant de trop-plein 214 et passe, au moyen de la pression de tuyaux montants, de tuyaux montants multiples, vis d'alimentation ou autres dispositifs analogues, dans le réacteur 220 pour y former, au-dessus de la grille 222 une phase de catalyseur dense en turbulence de niveau supérieur L<sub>20</sub>, fluidifiée par le gaz de synthèse frais, ou relativement frais, amené par la canalisation 240 dans le réacteur 220 en un point situé au-dessous de la grille 222. Le catalyseur d'activité moyenne relativement faible est retiré par le tuyau de trop-plein 225.

Le gaz de synthèse alimenté par la canalisation 240 et la grille 222 subit une conversion partielle dans le réacteur 220 par contact avec le catalyseur partiellement désactivé retiré du réacteur 210, qui perd ainsi encore de son activité. Les gaz et va-

peurs produits ainsi que le gaz de synthèse non converti passent de la partie supérieure de la phase de catalyse du réacteur 220 dans un séparateur ordinaire de gaz-solides 227 duquel la masse de catalyseur entraîné est ramenée au réacteur 220 par le tuyau 228. Les gaz et vapeurs dont la teneur en solides est sensiblement réduite s'écoulent par la canalisation 229 et, si on le désire, par l'intermédiaire d'un refroidisseur 230, dans un épurateur 235, au moyen de la canalisation 232. L'épurateur 235 est alimenté par la canalisation 237 en liquide de lavage, tel que eau, huile hydrocarbonnée ou autre matière analogue, pour éliminer les produits de conversion liquides et solubles ainsi que tout le catalyseur entraîné par le gaz. La liqueur riche d'épuration quitte l'épurateur 235 par la canalisation 239 pour entrer dans le réservoir de dépôt 242 duquel les produits liquides de conversion sont retirés à la partie supérieure par la canalisation 244 pour traitement ultérieur. Les fonds du réservoir de dépôt renfermant le catalyseur passent par la canalisation 245 dans le filtre 248, en y laissant un gâteau de catalyseur. Le catalyseur filtré et séché peut être ramené par la canalisation 250 dans la phase de catalyse dense du réacteur 220 par n'importe quel dispositif courant tel que transporteurs mécaniques, dispositifs pneumatiques ou mécanismes analogues (non représentés). Si on le désire, on peut utiliser à cet effet le gaz de synthèse de la canalisation 240 d'une manière connue quelconque.

Le gaz de queue essentiellement composé de CO et H<sup>2</sup> non convertis et de faibles quantités de produits gazeux de réaction, mais débarrassé de tout catalyseur entraîné, est retiré à la partie supérieure de l'épurateur 235 par la canalisation 252 qui l'amène au réacteur 210, au-dessous de la grille 212, pour y achever sa conversion par contact avec du catalyseur à base de fer relativement frais. Les produits volatils de réaction et les réactifs non convertis sont retirés à la tête du réacteur 210 par l'intermédiaire du séparateur gaz-solides 217 pourvu d'un tuyau de retour des solides 218, et sont emmenés par la canalisation 219 pour traitement ultérieur dans le refroidisseur 260, dans l'épurateur 265, le réservoir de dépôt 272 et le

filtre 278 comme exposé ci-dessus pour les produits volatils quittant le réacteur 220 par la canalisation 229. Le catalyseur sec du filtre 278 peut être ramené au réacteur 210 au moyen du gaz de queue de la canalisation 253 en passant par la canalisation 280, comme indiqué sur le dessin.

On se rend compte d'après la description ci-dessus que l'activité moyenne du catalyseur dans le réacteur 210 n'est aucunement influencée par l'activité du catalyseur du réacteur 220 puisque l'entraînement de catalyseur du réacteur 220 au réacteur 210 est complètement éliminé. En conséquence, une pente d'activité sensible se développera du réacteur 210 au réacteur 220 même aux taux les plus faibles de désactivation du catalyseur et de remplacement de catalyseur qui en résulte, et le catalyseur retiré du réacteur 220 aura dans tous les cas une activité moyenne sensiblement inférieure à celle du catalyseur retiré du réacteur 210. Comme il a été expliqué pour les zones 10, 20 et 30, de la figure 1, le réacteur 220 peut avoir un plus grand diamètre que le réacteur 210 afin de compenser la réduction de volume du gaz causée par la conversion réalisée dans le réacteur 220 et de permettre le maintien des conditions constantes et identiques de réaction dans les deux réacteurs. Les limites préférables de ces conditions pour la synthèse des hydrocarbures sur catalyseurs à base de fer pour obtenir plus de 150 grammes d'hydrocarbures liquides relativement non saturés, sont données ci-dessous :

Composition du catalyseur : Sesqui-oxyde de fer réduit, sans support;

Grossueur de particules du catalyseur : 15-30 % passant au tamis 325;

Température : 287°-343° C.;

Pression : 5-25 atm. abs.;

Rapport CO : H<sup>2</sup> : 0,5-1,3 : 1;

Vitesse spatiale (volume de gaz/volume de catalyseur/heure, mesurés à 15° C. et 1 atm. abs. : 500-1500;

Vitesse superficielle des gaz : 30-90 cm./seconde;

Taux de remplacement total de catalyseur : 100 à 400 jours;

Taux de conversion (basé sur CO + H<sup>2</sup> dans le gaz d'alimentation initial) :

1<sup>er</sup> stade (réacteur 220) : 50-80 %,

2<sup>e</sup> stade (réacteur 210) : 50-20 %.

Il est bien entendu que, si on le désire, on peut, de la manière représentée figure 2, faire coopérer l'un avec l'autre et avec leur équipement accessoire, plus de deux réacteurs du type des réacteurs 210 et 220. Ainsi, le catalyseur retiré du réacteur 220 peut être introduit dans un autre réacteur alimenté en gaz de synthèse frais et équipé avec un système de récupération des produits et du catalyseur comme représenté, le gaz de queue de ce troisième réacteur entrant dans le réacteur 220 par la canalisation 240, ou bien le réacteur 210 peut recevoir son catalyseur d'un autre stade dans lequel arrive le catalyseur frais et du gaz de queue du réacteur 210. Le système à deux réacteurs représenté figure 2 est donné seulement à titre d'exemple illustrant une disposition type permettant la réalisation du procédé à stades multiples selon l'invention.

Bien qu'on ait indiqué l'emploi de refroidisseurs, épurateurs, réservoirs de dépôt et filtres pour débarrasser les gaz de réaction du catalyseur entraîné, l'invention ne se limite pas à l'emploi de ces dispositifs particuliers. Tous autres dispositifs assurant une séparation sensiblement complète des solides entraînés d'avec les gaz, tels que les séparateurs gaz-solides centrifuges et électriques combinés à étages multiples à grand rendement, ou autres dispositifs analogues, peuvent dans de nombreux cas être utilisés avec succès au lieu des dispositifs de séparation particulièrement décrits et représentés, ou en combinaison avec ceux-ci.

De même, la description précédente mentionne seulement l'écoulement en contre-courant effectif et total du gaz et du catalyseur, mais il est bien entendu que l'on peut régler les compositions de gaz et les proportions de matière de catalyse par le retrait ou l'addition étrangère de courants entre les stades, et que l'on peut pratiquer à volonté la remise en cycle du gaz sur un seul stade ou entre les différents stades sans s'écarter du cadre de l'invention.

Bien qu'on se soit servi de la description et des exemples d'opération précédents pour expliquer les applications particulières de l'invention et les résultats obtenus, d'au-

tres formes de réalisation, évidentes pour les spécialistes en la matière, sont du cadre de l'invention.

## RÉSUMÉ.

5 Procédé de réglage de l'activité des catalyseurs dans la conversion catalytique d'oxydes de carbone avec l'hydrogène, employant la technique des catalyseurs fluidifiés, procédé caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

10 1° Il consiste à effectuer ladite conversion dans au moins deux zones séparées de conversion, à maintenir des couches fluidifiées, denses, individuelles, de catalyseur finement divisé dans chacune de ces zones séparées  
15 aux conditions de conversion, à faire passer les réactifs gazeux dans ces zones en série, à convertir une partie de ces réactifs dans chacune desdites zones, à faire passer le catalyseur finement divisé d'une zone à l'autre  
20 en sens inverse de l'écoulement desdits réactifs, à introduire le catalyseur d'activité relativement élevée dans la dernière zone traversée par ces réactifs et à retirer le catalyseur d'activité relativement faible de la première zone traversée par lesdits réactifs;

25 2° Les réactifs sont débarrassés du catalyseur finement divisé qu'ils entraînent, entre ces zones séparées;

30 3° Plus le taux de désactivation du catalyseur dans cette conversion est élevé, plus élevé est le taux auquel on fait passer le catalyseur dans lesdites zones;

35 4° La conversion réalisée avec ce procédé est la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et H<sup>2</sup>;

40 5° On fait circuler le catalyseur de synthèse finement divisé d'activité moyenne relativement élevée de la dernière zone de conversion aux zones précédentes en sens inverse de l'écoulement du gaz de synthèse de manière à établir dans lesdites zones de conversion des couches de catalyseur fluidifié d'activité moyenne décroissante dans ce  
45 sens;

6° La circulation du catalyseur est réglée de manière à maintenir dans ces zones de conversion des volumes sensiblement constants de catalyseur;

50 7° Le volume de ces couches de catalyseur

dans lesdites zones séparées décroît dans le sens de l'écoulement du gaz de synthèse;

8° Le gaz de synthèse traversant ces zones de conversion contient du catalyseur entraîné et effectue un transfert de catalyseur  
55 d'une zone à l'autre dans le sens d'écoulement du gaz de synthèse; le taux de circulation du catalyseur étant sensiblement supérieur au taux de transfert du catalyseur entraîné;  
60

9° Le gaz de synthèse est à peu près complètement débarrassé du catalyseur entraîné dans une des zones de conversion avant son entrée dans une autre de ces zones;

10° Le gaz de synthèse contient environ  
65 0,2-0,8 molécules de CO par molécule H<sup>2</sup>; le catalyseur finement divisé à base de cobalt a une grosseur de particules telle que 15 à 60 % passent au tamis 400 dans chaque zone, on maintient dans chaque zone  
70 une température d'environ 190°-232° C., une pression d'environ 5-10 atm. abs., une vitesse spatiale d'environ 200-500 et une vitesse superficielle de gaz d'environ 45 cm./seconde au plus et l'alimentation et le retrait du  
75 catalyseur sont réglés de manière à remplacer complètement le catalyseur dans toutes les zones en l'espace d'environ 10-50 jours;

11° Le gaz de synthèse contient environ  
80 0,5-1,3 molécule de CO par molécule de H<sup>2</sup>. le catalyseur finement divisé, à base de fer, a une grosseur de particule telle qu'environ 15-60 % passent au tamis 400, on maintient dans chaque zone une température d'environ 287°-343° C., une pression absolue  
85 d'environ 5-25 atm. abs., une vitesse spatiale d'environ 500-1500 et une vitesse superficielle du gaz d'environ 30-90 cm./seconde et l'alimentation et le retrait du catalyseur sont réglés de manière à remplacer  
90 complètement le catalyseur dans toutes les zones en l'espace d'environ 100-400 jours;

12° Le diamètre desdites zones décroît dans le sens d'écoulement du gaz de synthèse de manière à maintenir les conditions  
95 de réaction sensiblement constantes dans toutes ces zones.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RIMY, BLUNDELL et PORT.

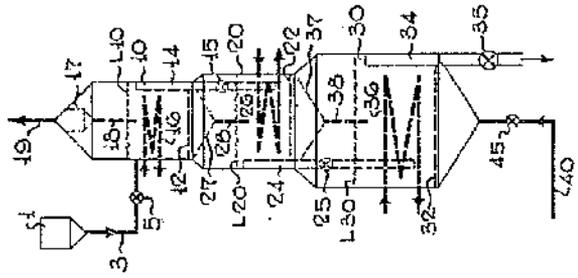


Fig. 1

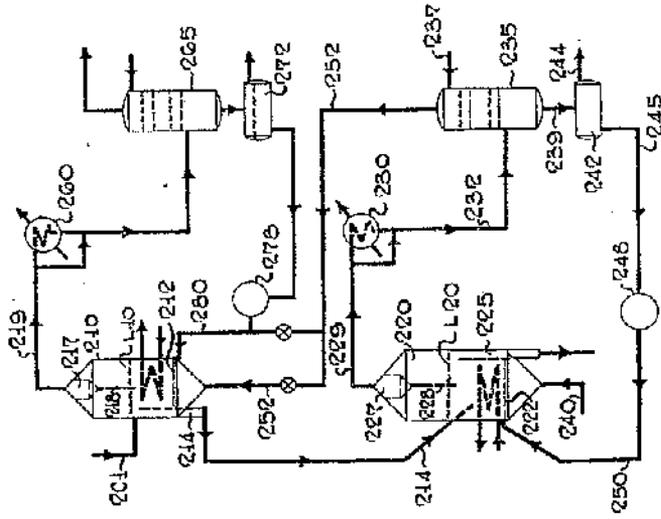


Fig. 2

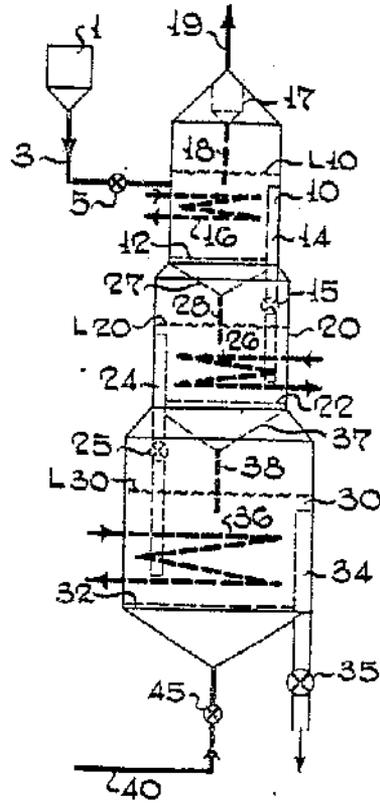
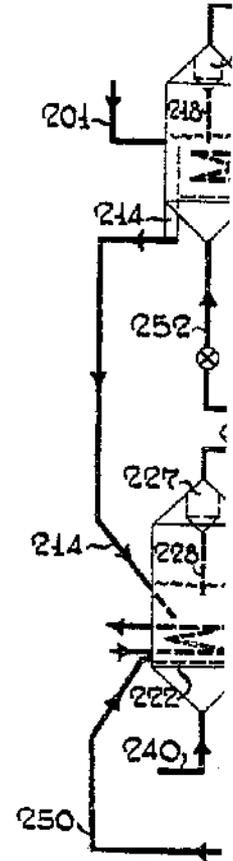


FIG. - 1



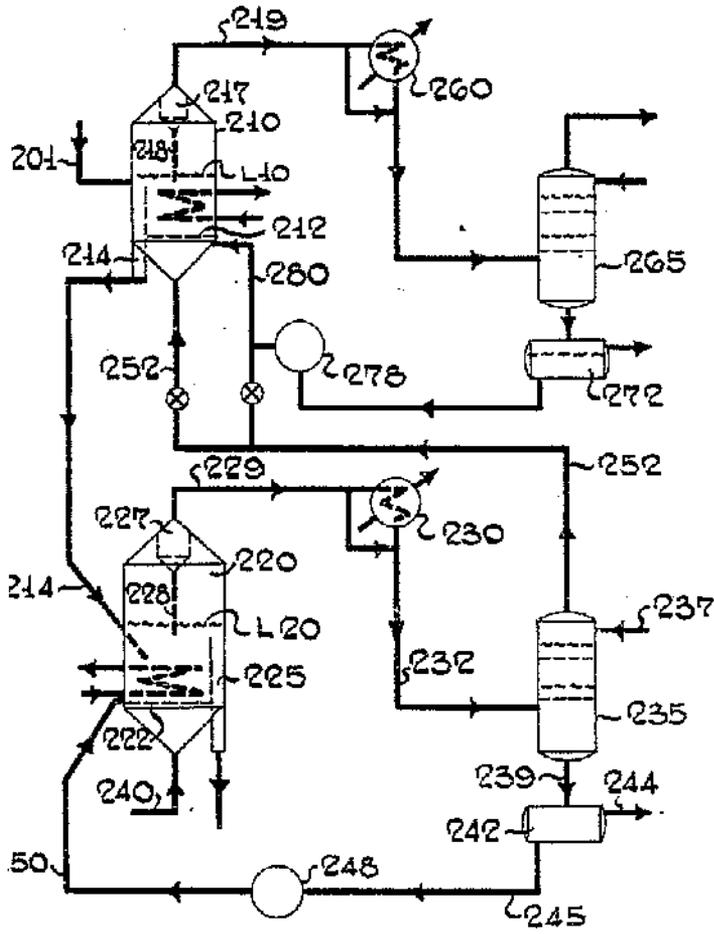


FIG. - 2