

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 955.429

## Synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 3 octobre 1947, à 14<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 27 juin 1949. — Publié le 11 janvier 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 8 novembre 1946, au nom de M. Thomas C. MAIN. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à des perfectionnements dans la synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés, et elle a trait, plus particulièrement, à des perfectionnements au procédé du type à catalyseur fluide dans lequel le catalyseur, sous forme pulvérisée, est suspendu dans la matière gazeuse dans la zone de réaction, afin de former une suspension dense et turbulente.

La synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés, utilisant l'oxyde de carbone et l'hydrogène comme gaz d'alimentation, est classique et d'une pratique commerciale courante, tout au moins dans les pays autres que les États-Unis. Dans les premiers travaux de cette nature qui aient été entrepris, le catalyseur généralement utilisé était au cobalt porté par un support approprié tel que du kieselguhr et activé par une matière telle que l'oxyde de thorium. La zone de réaction renfermait le catalyseur sous forme de pilules, boulettes, granules et autres corps de formes diverses dans un ou plusieurs lits stationnaires ou fixes dans la zone de réaction, et les réactifs étaient refoulés à travers le lit (ou les lits) de catalyseur à des températures élevées. Plus récemment, on a mis au point une technique nouvelle pour effectuer des réactions en phase vapeur, en la

présence d'un solide, dans laquelle ce dernier affecte la forme d'une poudre finement broyée et dans laquelle, en outre, il se forme dans la zone de réaction une suspension dense, turbulente et bouillonnante, les solides pulvérisés contenus dans la matière gazeuse passant en montant dans la zone de réaction. Ce procédé est connu sous le nom de technique des solides fluides et, dans le cas du catalyseur, naturellement, sous le nom de technique de catalyseur fluide. On s'est aperçu que, lorsqu'on essayait de fluidifier du fer pulvérisé dans les réactifs gazeux dans la zone de réaction en produisant des hydrocarbures à partir d'une charge renfermant de l'hydrogène et du CO, on a éprouvé des difficultés à maintenir le catalyseur dans un état fluidifié. Le fait est que dans la réaction de synthèse des hydrocarbures utilisant un catalyseur au fer, des dépôts de carbone ou carbonés se forment à la longue sur le catalyseur au cours de la réaction; il s'ensuit que le catalyseur perd non seulement de l'activité mais subit une désintégration physique, et il devient difficile, sinon impossible, de maintenir le catalyseur dans la zone de réaction sous la forme d'une masse dense et turbulente fluidifiée, car le catalyseur désintégré passe par la partie supérieure avec les pro-

duits, comme tout cela va être expliqué plus loin, plus en détail.

Tout d'abord, toutefois, on fait remarquer que les caractéristiques fluidifiantes du fer pulvérisé, utilisé dans le procédé à catalyseur fluide pour synthétiser des hydrocarbures, sont améliorées en mélangeant au fer une certaine quantité de matière inerte pulvérisée en particules de dimensions plus grosses, telle que du gel de silice.

Sur le dessin annexé, on a représenté schématiquement les éléments essentiels d'un appareil avec lequel on peut réaliser une forme d'exécution préférée de la présente invention.

Sur le dessin, 1 représente un récipient ou appareil à réaction en forme de cylindre, avec un dôme convexe et une base conique, renfermant un lit fluidifié de catalyseur C au fer pulvérisé. Le catalyseur est, de préférence, pulvérisé de façon à avoir des dimensions de 0 à 30 microns et présente en grande partie des dimensions particulières de 40 à 60 microns. Pour réaliser ce procédé, on fait entrer dans le système, par la conduite 3, un mélange de gaz contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, puis on le pompe par une pompe 4 dans la base conique de l'appareil à réaction 1, dans laquelle il passe ensuite en montant, par un tamis ou crible G, en contact avec le lit fluidifié de catalyseur dont il a été question plus haut. Le catalyseur est maintenu dans un état fluidifié en réglant la vitesse d'admission des gaz d'entrée entre 0,03 à 0,45 cm/seconde. Par vitesse d'entrée des gaz, on entend leur vitesse au point juste en dessous du tamis G. Les réactifs passent par le lit de catalyseur fluidifié à une température aux environs de 315 à 400° C., tandis qu'une pression manométrique de 21 kg/cm<sup>2</sup> à 56 kg/cm<sup>2</sup> est maintenue dans la zone de réaction, puis la réaction désirée se produit. On remarquera sur le dessin que le lit fluidifié de catalyseur présente un niveau supérieur au point L. Les gaz, à mesure qu'ils émergent du lit fluidifié de catalyseur, passent dans l'espace entre L et la partie supérieure de l'appareil à réaction. Le catalyseur se sépare des gaz dans cet espace que l'on peut appeler « espace de dégagement ». Il peut présenter une profondeur d'environ 3 mètres tandis que la distance de G à L est de l'ordre de 4,50 à 6 mètres. Comme indiqué, la séparation entre

le catalyseur et le produit s'effectue dans la zone de réaction, et les gaz et vapeurs sortent par la conduite 10 de transfert à la partie supérieure. Toutefois, afin de séparer les fines entraînées, les gaz et vapeurs sont refoulés à travers plusieurs séparateurs à gaz solides M disposés, comme représenté, dans la partie supérieure de l'appareil de réaction. Ces séparateurs sont, d'habitude, des séparateurs centrifuges appelés communément « cyclones », et le catalyseur séparé revient par gravité, par une série de tuyaux immergés D, au lit fluidifié. Revenant de nouveau à la matière contenue dans la conduite 10, elle peut encore renfermer au moins des traces de catalyseur très fin entraîné et, en conséquence, les gaz et vapeurs sont refoulés à travers un ou plusieurs appareils de séparation ou collecteurs de poussière 12 afin d'enlever les dernières traces de catalyseur. Les gaz et vapeurs finalement débarrassés de catalyseur passent alors dans un appareil 14 à condenser, fractionner et purifier, qui n'a été représenté que schématiquement, puisque les procédés pour récupérer les produits désirés sont bien connus de ceux versés dans cette technique et n'ont pas besoin d'être décrits ici en détail. Naturellement, l'ingénieur versé dans la technique du pétrole comprendra que la matière non convertie peut être recyclée ou renvoyée à la zone de réaction pour un traitement complémentaire, et ceux qui sont familiers avec la technique du catalyseur fluide, sauront apprécier qu'il est nécessaire qu'une certaine quantité de matière gazeuse soit renvoyée à la zone de réaction afin d'aider à la fluidification du catalyseur au fer qui s'y trouve, ceci pour augmenter le rendement des produits désirés et, d'une façon générale, pour améliorer le procédé.

On atteint le but principal de la présente invention, comme indiqué plus haut, en mélangeant un solide inerte au fer dans la zone de réaction pour assurer une bonne fluidification du catalyseur au fer. On sait que les particules de catalyseurs au fer pour la synthèse d'hydrocarbures, fortement actifs et sélectifs, se brisent très rapidement dans les conditions de la synthèse en particules d'un diamètre beaucoup plus petit. La masse de poudre de fer qui, à un moment donné, possédait de bonnes propriétés de fluidification, devient

difficilement fluidifiable, et il faut arrêter l'opération de synthèse d'hydrocarbures. La désagrégation des particules de fer est probablement provoquée par une réaction chimique du fer avec l'alimentation en oxyde de carbone. La nature effilochée de cette masse rend la fluidification difficile, sinon impossible. Selon l'invention, un diluant solide tel que du gel de silice, de la dolomite, du sable à bords vifs ou de l'alumine qui est catalytiquement inerte dans la réaction de synthèse, est broyé de façon à donner des particules de dimensions particulières assez grosses, comparativement à la poudre de fer finement divisée, et ajouté à la masse de fer pour donner un mélange dont la gamme de dimensions particulières soit telle qu'il est compris dans la catégorie des poudres facilement fluidifiables. Le pourcentage de solides inertes dans le mélange final, ainsi que les dimensions particulières moyennes, dépendra naturellement des dimensions particulières moyennes du mélange de poudre de fer carbonée. Par exemple, la poudre de fer carbonée retirée d'une opération de synthèse, que l'on a dû déterminer par suite de la désagrégation des particules de fer présentait finalement la répartition particulière finale indiquée ci-dessous. On verra dans l'exemple donné que pour 500 kilogrammes de fer finement divisé, une répartition particulière des matières, en fractions de 0 à 20 microns, indique qu'il faut ajouter 725 kilogrammes de gel de silice, présentant la répartition de dimension particulière indiquée, pour donner un mélange final possédant approximativement 25 % de particules de 0 à 20 microns. 25 % de fractions de 0 à 20, et 25 % de 80 + permettent une fluidification excellente.

40

Catalyseur au fer..... Répartition particulière ..	500 KG.	KILOGR.
	POIDS.	PAR 500 KILOS de catalyseur.
	P. 100.	
0-20 microns. ....	55.5	277
20-40 — .....	8.5	42,6
40-80 — .....	17.2	86,0
80 + — .....	18.8	94,4
	100.0	500,0

Gel de silice : diluant à ajouter à la poudre de fer.

Poids : x kg. pour donner un mélange final fer-gel de silice ayant 25 % de particules 0-20 microns.

45

Distribution particulière..	POIDS.	KG./X KG. GEL DE SILICE.
	P. 100.	
0-20 microns. ....	4.0	0,04 x
20-40 — .....	13.0	0,13 x
40-80 — .....	37.2	0,372 x
80 + — .....	45.8	0,458 x
	100.0	

Equilibre général des matières sur la fraction de 0-20 microns et solution de x.

$$\begin{aligned}
 (500 + x) 0,25 &= 277 + 0,04 x \\
 125 + 0,25 x &= 277 + 0,04 x \\
 0,21 x &= 152 \\
 x &= \frac{152}{0,21} = 725 \text{ kg de gel de silice.}
 \end{aligned}$$

Le mélange final de poudre fer-gel de silice présentera la répartition approximative particulière suivante :

	FER.	GEL DE SILICE.	MÉLANGE.	POIDS.
	kg.	kg.	kg.	P. 100.
0-20.....	277,0	29	306	2,5
20-40.....	42,6	93	135,6	11,3
40-80.....	86,0	270	356	29,0
80 + .....	94,4	333	427,4	34,7
	500,0	725	1.225,0	100,0

Poids % Fe dans le mélange final = 41 %.

Par suite de la nature fortement active et sélective du catalyseur au fer, l'addition d'un diluant ne retarde pas l'activité du catalyseur pour la conversion de l'oxyde de carbone et l'hydrogène en hydrocarbures, et à ce sujet une opération effectuée dans une installation d'essai, dans laquelle on a mélangé le catalyseur avec du gel de silice dans des proportions telles qu'on obtienne un mélange bien fluidifié, est exposé ci-dessous. On remarquera que le coefficient de transfert de chaleur est élevé et, de plus, que le catalyseur était actif malgré la dilution du gel de silice, comme démontré par le bon rendement des hydrocarbures en C<sup>2</sup> et plus et le rendement en alcool.

55

60

65

Opération effectuée dans une installation d'essai.  
Mélange gel de silice-fer.

Température.....	342° C.
Pression au manomètre.....	28,05 kg/cm <sup>2</sup> .
Taux d'alimentation : 5,68 m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> -CO kg de catalyseur au fer.	
Rapport d'alimentation fraîche en H <sup>2</sup> CO.....	2.00
Rapport de recyclage (volumes d'alimentation fraîche sur gaz recyclés).....	2.00
Vitesse superficielle du gaz à l'en- trée de l'appareil de réaction.	0,27 m seconde
Conversion de H <sup>2</sup> + CO.....	86 p. 100
cc. C <sup>3</sup> m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> + CO consommé.	171 cc.
cc. C <sup>3</sup> m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> + CO consommé.	220 cc.
Rendement en alcool cc. m <sup>3</sup> H <sup>2</sup> + CO consommé.....	12 cc.

Coefficient de transfert de chaleur Cal/  
heure/dm<sup>2</sup>/°C : 2,5.

cc.C<sup>3</sup> = Centimètres cubes produit de  
5 liquide renfermant des hydrocarbures présen-  
tant 3 atomes de carbones et des matières à  
plus haut point d'ébullition, et C<sup>4</sup> a une signi-  
fication semblable.

Immédiatement avant l'addition de gel de  
10 silice le coefficient de transfert chaleur était  
de 0,88 cal/heure/dm<sup>2</sup>/°C.

Il est désirable de choisir une matière inerte  
d'une densité particulière moindre que le mé-  
15 lange fer-carbone finement divisé. On assure  
une bonne répartition du fer dans le lit entier  
en broyant la matière inerte plus légère en  
une fraction grossière relativement étroite  
puisque, au point de vue de la densité, le fer  
a tendance à se concentrer dans la région la  
20 plus basse de la phase dense, et la poudre  
inerte plus légère, dans les régions supérieures;  
mais, au point de vue dimensions particulières,  
le fer relativement fin a tendance à monter  
dans la phase dense vers l'interface, et la ma-  
25 tière inerte grossière tend à se déplacer vers  
le fond. Ces effets opposés, produits par dé-  
cantation, tendent à se contrebalancer, et il en  
résulte un bon mélange interne d'une masse  
pulvérisée uniforme facilement fluidifiable. On  
30 ne peut trop insister sur le fait qu'il résulte  
d'une fluidification faible plusieurs désavan-  
tages au procédé de synthèse des hydrocar-  
bures utilisant un lit fluidifié de solides. Le  
catalyseur, s'il n'est pas convenablement fluidi-  
35 fié, tend à produire des « points chauds »  
dans le lit et ces points chauds peuvent pro-  
voquer le craquage d'hydrocarbures formés,  
ce qui entraîne une production de dépôts car-

bonés sur le catalyseur et une production d'hy-  
drocarbures indésirables normalement gazeux, 40  
tels que le méthane, réduisant ainsi le rende-  
ment en hydrocarbures normalement gazeux et  
d'hydrocarbures oxygénés, lesquels sont natu-  
rellement les produits désirés. Il existe une  
autre difficulté, à savoir que lorsque le cata- 45  
lyseur est contaminé par des dépôts carbonés,  
il a tendance à se désintégrer physiquement et  
à former de grandes quantités de fines, c'est-  
à-dire de particules d'une dimension de moins  
de 20 microns. Dans l'opération de la masse 50  
fluidifiée de catalyseur, il est désirable de  
maintenir le catalyseur sous la forme d'un lit  
qui reste dans l'appareil de réaction et n'a  
pas tendance à en sortir avec les vapeurs de  
réaction. En d'autres termes, le desideratum 55  
dans le procédé ici décrit consiste à effectuer  
une séparation entre les gaz ou vapeurs et le  
catalyseur dans l'appareil à réaction lui-même.  
Il en résulte une formation de suspension infé-  
rieure de phase dense et une suspension supé- 60  
rieure de phase diluée, les deux types de  
suspension existant dans l'intérieur de l'appa-  
reil de réaction, la phase diluée supérieure  
agissant comme zone de dégagement du cataly-  
seur. On dispose habituellement dans le haut 65  
de l'appareil de réaction des appareils de sépa-  
ration de solides-gaz qui effectuent une sé-  
paration aussi complète que possible des fines  
entraînées, et le retour de ces fines séparées,  
par gravité, vers la phase dense. Dès lors, le 70  
résultat final de l'opération pratiquée dans les  
meilleures conditions est que les réactifs ga-  
zéiformes sortant de la zone de réaction ne  
contiennent que des traces faibles de fines de  
catalyseur entraînées. Toutefois, si le cataly- 75  
seur au fer renferme un fort pourcentage de  
fines à dimensions particulières de 0 à 20,  
alors il ne se produira pas une bonne sépara-  
tion entre le catalyseur et les vapeurs dans la  
partie supérieure de l'appareil de réaction et, 80  
en conséquence, de grandes quantités de ces  
fines passeront par la partie supérieure et pré-  
senteront un problème difficile de séparation  
du catalyseur dans un équipement en dehors  
de l'appareil de réaction. Toutefois, suivant la 85  
présente invention, en ajoutant un diluant, on  
peut tolérer une plus grande proportion de  
fines de catalyseur dans l'appareil de réaction  
sans courir le danger de les voir sortir de l'ap-  
pareil de réaction avec les produits gazeux. 90

De nombreuses formes de réalisation de la présente invention peuvent être conçues par ceux qui sont familiers avec cette technique sans pour cela s'écarter de son esprit.

5

## RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

10

1° On fait passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans une zone de réaction renfermant un lit de catalyseur fluidifié au fer, on maintient des températures et des pressions élevées dans la zone de réaction, et on assure une bonne fluidification à la poudre de fer se trouvant à l'intérieur en mélangeant au fer une quantité de matière inerte pulvérisée à dimensions de particules plus forte que celle du fer pulvérisé, et on retire de la zone de réaction un produit renfermant un hydrocarbure liquide normal;

15

2° 25 % en poids de particules de 0 à 20 microns et 25 % en poids de 80 + microns de particules de gel de silice sont ajoutés au catalyseur au fer dans la zone de réaction;

25

3° La poudre de fer présente des dimensions particulières de 0 à 20 microns;

4° Le diluant présente une densité moindre que celle du catalyseur au fer; 30

5° Le diluant consiste en sable;

6° On fait monter le gaz d'alimentation dans une zone de réaction renfermant un lit fluidifié de catalyseur au fer pulvérisé dans des conditions de température et de pression assurant la synthèse, on maintient le catalyseur au fer pulvérisé dans un état fluidifiable pendant une durée prolongée de temps, en mélangeant audit catalyseur un diluant d'une densité plus faible et de dimensions moyennes particulières plus fortes que celles dudit catalyseur au fer, la quantité de diluant ajouté étant telle que la plus grande partie du mélange présente des dimensions particulières moyennes de plus de 40 microns; 40

7° Le diluant consiste en gel de silice pulvérisé; 45

8° Il consiste en particules de sable à bords vifs.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY

Par procuration :

MORNOU, BIRCY, BLENDÉL et PONT

