

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 955.836

## Procédé de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 19 novembre 1947, à 14<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 juillet 1949. — Publié le 19 janvier 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 22 novembre 1946, aux noms de MM. Warren K. Lewis, J<sup>r</sup> et Thomas C. MAIN. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne des perfectionnements à la synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés en partant d'un gaz de charge de synthèse contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone et, en particulier, des perfectionnements apportés à la réalisation d'un tel procédé par la technique des catalyseurs fluides.

Antérieurement à l'invention on a effectué la synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés en amenant un mélange contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, à température élevée, et parfois sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, au contact d'une substance catalytique, dans une chambre de réaction contenant un ou plusieurs lits ou couches fixes ou immobiles de cette substance catalytique sous forme de pilules, sphérules, granules, etc. A la connaissance de la demanderesse le catalyseur employé au début consistait en cobalt déposé sur un support tel que le kieselguhr et activé par un activant tel que l'oxyde de thorium. On a découvert ensuite que le fer, à un état physique et chimique approprié est également un catalyseur propre à favoriser la réaction précitée, la température nécessaire avec ce dernier catalyseur étant sensiblement plus élevée qu'avec le cobalt.

Un développement plus récent réside dans

l'application de la technique des solides fluidifiés à la chimie, ce procédé ayant été appliqué à des réactions en phase vapeur dans lesquelles la zone de réaction contient une couche de catalyseur fluidifié. L'expression « catalyseur fluidifié » s'entend pour un catalyseur pulvérulent solide, maintenu en suspension dans les vapeurs ou gaz de façon à former une suspension dense, turbulente et en quelque sorte à l'état d'émulsion. Ce type de procédé a été appliqué dans l'industrie avec un grand succès au cracking catalytique de l'huile et offre de nombreux avantages sur l'ancien procédé à couches de catalyseur fixes.

Les perfectionnements suivant l'invention concernent le procédé du type à catalyseur fluidifié et, en particulier, visent à améliorer les caractéristiques de fluidification du catalyseur servant à la synthèse des hydrocarbures.

On sait que certains catalyseurs de fer actifs et sélectifs servant à la synthèse des hydrocarbures se fragmentent à l'état de particules extrêmement fines en très peu de temps (25 à 100 heures) lorsqu'on les amène en contact avec divers mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone servant à la synthèse. De plus, le fer à cet état de fine division est sous sa forme la plus active et la plus sélective à l'égard des hydrocarbures liquides. Mais, dans cet état, il devient extrêmement difficile à fluidifier dans

une installation à catalyseur fluide. Suivant l'invention, on dilue ce catalyseur en fines particules avec des particules de fer plus grosses dont le diamètre moyen est compris entre 40 et 200 microns, suivant la grosseur moyenne des particules extrêmement fines du catalyseur. On peut ainsi régler la grosseur moyenne des particules du mélange dans la région où les caractéristiques de fluidification sont les meilleures. De même, la fragmentation continue des particules de fer plus grosses provoquée par la réaction  $4CO + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + 4C$  (ainsi que par d'autres influences) sert à reconstituer la provision de catalyseur actif au fur et à mesure de sa sortie de la chambre de réaction.

Le dessin ci-joint représente schématiquement une installation dans laquelle le procédé suivant l'invention peut être appliqué sous une forme de réalisation adoptée de préférence.

Suivant le dessin, 1 désigne une chambre de réaction constituée dans le présent exemple par un récipient cylindrique, à dôme convexe et fond conique, contenant une couche fluidifiée de catalyseur de fer en poudre. Les particules de ce catalyseur ont une grosseur de 0 à 200 microns à l'état fluidifié, c'est-à-dire lorsque le catalyseur forme une suspension dense turbulente s'élevant d'une grille G jusqu'à un niveau L, par exemple. Pendant que l'installation fonctionne, un mélange de gaz de synthèse composé d'hydrogène et d'oxyde de carbone arrivant par un tuyau 3 est refoulé par une pompe 4 au fond de la chambre de réaction 1, puis passe de bas en haut à travers la grille G dans le corps principal de la chambre de réaction. Si on donne à la vitesse linéaire du gaz entrant dans la chambre, à l'endroit où il est sur le point de traverser la grille G, une valeur comprise entre 15 et 45 cm par seconde, et de préférence égale à environ 30 cm/sec., la suspension dense ou couche fluidifiée précitée se forme. Le niveau supérieur de la phase dense, indiqué en L, dépend du poids du catalyseur et de la vitesse du gaz dans la zone de réaction. La distance entre G et L peut être de 6,10 à 9,15 m. La réaction voulue s'accomplit dans des conditions décrites plus en détail plus loin, et le produit brut passe dans l'espace compris entre L et le sommet de la chambre de réaction, qui peut avoir une hauteur d'environ 2,45 à 3,05 m. Cet espace s'appelle généralement "espace de dégagement", car le catalyseur qui y est entraîné se dépose et retombe par

gravité vers la phase dense. Les gaz et les vapeurs continuent à monter et sont refoulés dans plusieurs dispositifs de séparation des gaz et des solides M, dans les quels le catalyseur encore contenu dans les gaz et les vapeurs se sépare et peut retomber vers la phase dense par une série de tuyaux plongeants D. Les gaz et les vapeurs contenant le produit qu'on désire obtenir sortent finalement de la chambre de réaction par un tuyau 13 et on les fait généralement passer par un ou plusieurs collecteurs de poussières 14 pour en séparer les dernières traces de catalyseur. Les gaz et les vapeurs passent alors par un tuyau 15 dans une installation de purification et collectrice 16. Étant donné que le procédé par lequel on condense, fractionne et recueille l'essence et les produits analogues est bien connu, il est inutile de décrire en détail les procédés par les quels on recueille l'essence, le gaz ou l'huile de chauffage, etc., qui sont contenus dans le produit brut. Les techniciens savent également que, pour obtenir des résultats satisfaisants dans la pratique, il peut être nécessaire de recycler dans la zone de réaction l'hydrogène et l'oxyde de carbone non transformés et éventuellement une certaine quantité d'eau et de  $CO_2$  engendrés, ces produits étant refoulés dans la zone de réaction, s'il y a lieu, pour contribuer à maintenir le catalyseur à l'état fluidifié.

Ainsi qu'il a été indiqué ci-dessus, le fer en particules de grosseurs fluidifiable a tendance à se désintégrer physiquement en raison du fait que du carbone et de la matière carbonée se déposent sur lui au fur et à mesure des progrès de la réaction. Les résultats fâcheux de cette désintégration du catalyseur sont les suivants :

1° Au lieu de rester dans la chambre de réaction, le catalyseur sort de la partie supérieure et s'échappe avec les vapeurs du produit par le tuyau 13. Tel est le cas, en particulier, du catalyseur dont la grosseur des particules est inférieure à 20 microns, ce qui est évidemment fâcheux, car il en résulte une surcharge des cyclones et autres dispositifs de séparation des solides, et le catalyseur apparaît en grande quantité dans les produits liquides condensés;

2° Une fluidification médiocre provoque l'apparition d'une plus grande quantité des particules de catalyseur les plus fines dans les portions supérieures de la couche fluidifiée, et il en résulte qu'une différence de température très

considérable et fâcheuse s'établit entre le bas et le haut de la chambre de réaction;

3° La température est difficile à régler en raison du mélange incorrect du catalyseur.

5 Or, on a découvert qu'on peut remédier à ces conditions et les corriger en faisant arriver du catalyseur en particules plus grosses dans la zone de réaction. Suivant le dessin, 20 désigne une trémie contenant du catalyseur en particules plus grosses, et 21 un tuyau allant de la trémie à la zone de réaction. Le tuyau de communication 21 comporte un robinet 22. Lorsqu'on constate que les conditions de fluidification dans la zone de réaction ne sont pas satisfaisantes, ce qui se manifeste, par exemple, par une grande différence de température entre le haut et le bas de la couche fluidifiable, ainsi que par le passage d'une quantité excessive de fines de catalyseur dans le tuyau de sortie 18 et par une élévation rapide de la température dans la couche de catalyseur, on fait arriver du catalyseur en particules plus grosses de la trémie 20 dans la chambre de réaction 1 en manœuvrant le robinet 22.

25 Pour rendre l'invention plus facile à comprendre, on décrira ci-après par un exemple particulier les conditions de fonctionnement et les résultats obtenus lorsqu'on emploie un catalyseur en poudre de fer dans une opération de synthèse des hydrocarbures, en ce qui concerne l'effet produit par la désintégration physique du catalyseur, lorsque ce catalyseur devient contaminé par les dépôts carbonés, et les moyens prévus pour corriger les caractéristiques de fluidification de la couche provoquées par cette désintégration du catalyseur.

30 *Exemple.* — Les conditions suivantes ont été observées dans une opération réalisée sur une masse fluidifiée d'un catalyseur au fer à 343° C (température de la couche) sous une pression de 28 kg/cm<sup>2</sup>, avec un débit horaire de la charge de 3,1 me d'hydrogène et d'oxyde de carbone par kilog de catalyseur exempt de carbone et d'oxygène et avec une vitesse superficielle de la charge totale de 24 cm/sec :

45 L'état A indique la répartition des grosseurs des particules de catalyseur avant le commencement de l'opération précitée; l'état B indique la façon dont les grosseurs des particules du catalyseur sont réparties après sa désintégration physique, qui a pour effet de diminuer notablement le coefficient de transmission de la chaleur

à la surface de refroidissement disposée dans la couche de catalyseur, et l'état C indique cette même répartition après l'addition de 60 % en poids, de fer en particules de 80 à 200 microns. On remarquera que le coefficient de transmission de la chaleur est très faible à l'état B, tandis qu'il est redevenu égal à 90 % de sa valeur initiale à l'état C après l'addition du catalyseur en grosses particules.

ANALYSE AU ROULEAU (SANS GARBONNE).	A	B	C
	Poids p. 100.		
0-20 microns.....	11,6	28,2	23,9
20-40 — .....	10,8	11,7	7,3
40-80 — .....	21,9	33,2	20,7
80-200 — .....	46,7	16,9	48,1
Rapports de coefficients de transmission de chaleur (rapportés à 100 pour l'état A).....	100	40	90

Non seulement la désintégration physique du catalyseur jusqu'au point où la proportion de fines est excessive (ou celle des particules plus grosses est insuffisante) donne lieu à une mauvaise fluidification, mais encore elle provoque une diminution de la densité du lit, ce qui, de même que la mauvaise fluidification, tend à donner une transmission de chaleur médiocre et de grandes différences de température, de sorte qu'il convient, à divers points de vue, de maintenir la répartition des grosseurs des particules du lit de catalyseur de fer fluidifié à une valeur telle que la proportion de fines d'une grosseur inférieure à 20 microns n'exécède pas 20 à 25 % et que, lorsque la grosseur des particules de 30 à 40 % environ du catalyseur est comprise entre 0 et 20 microns, il y a lieu d'introduire une quantité de particules plus grosses (de 80 à 200 microns) pour maintenir la répartition des grosseurs à une valeur telle que la grosseur de la majeure partie des particules soit supérieure à 20 microns.

En résumé, le procédé décrit ci-dessus, visant à améliorer la fluidification du catalyseur en poudre de fer dans la chambre de la réaction de synthèse des hydrocarbures fluides, consiste à ajouter à la couche fluidifiée de plus grosses particules de fer au moment où l'on constate que les conditions de la fluidification y sont mauvaises à cause de la désintégration du catalyseur. On conçoit évidemment que, dans la

pratique industrielle, l'opérateur devra faire preuve de discernement, et qu'il est impossible de prévoir ici toutes les circonstances possibles qui peuvent se présenter en ce qui concerne la désintégration physique du catalyseur. L'exemple de divers cas particuliers fournira suffisamment de données pour instruire et guider les techniciens dans la manière de procéder pour arriver au résultat cherché.

10 Les spécialistes de cette technique se rendront facilement compte que pour réaliser une opération satisfaisante avec un catalyseur du type dit fluidifié, un procédé satisfaisant est celui qui permet au catalyseur d'être retiré pour une  
15 raison ou pour une autre de la partie inférieure ou d'un côté de la zone de réaction, c'est-à-dire de la phase dite « dense ». On fait fonctionner ces chambres de réaction de façon que la zone de réaction contienne à la fois une phase dense  
20 et une phase diluée. En d'autres termes, la phase dense d'une chambre de réaction d'un diamètre intérieur de 5,18 m, par exemple, peut contenir un lit en phase dense fluidifiée de catalyseur d'une hauteur de 6,10 à 7,63 m et,  
25 au-dessus de ce lit, une phase diluée dans un espace dit de dégagement, pouvant avoir une hauteur de 3,05 à 4,57 m. Le catalyseur de la phase dense peut passer 2,0 kg/dm<sup>3</sup> ou davantage, tandis que, à la portion supérieure de la  
30 phase diluée, c'est-à-dire au point où les gaz du produit sortent de la chambre de réaction, cette phase peut ne contenir, et ne contiendra de préférence, que des traces de fines de catalyseur. De plus, il convient d'ajouter qu'au cours du  
35 fonctionnement ces chambres de réaction à catalyseur fluidifié il est bon de prélever des échantillons de catalyseur de la phase dense, d'analyser ce catalyseur et, dans le cas présent, de déterminer sa teneur en carbone, par exemple  
40 en poids % du catalyseur total. De plus, la chambre de réaction comporte plusieurs enregistreurs de température, tels que des thermocouples, en des points espacés de la couche ou lit de catalyseur. En examinant les échantillons et obser-  
45 vant les températures qui règnent aux divers niveaux, et bien entendu l'apparition de quantités excessives de fines de catalyseur dans les gaz sortant de la chambre de réaction, l'opérateur pourra observer et enregistrer les progrès de la contamination du catalyseur par les  
50 dépôts carbonés, les variations de température aux divers niveaux du lit, s'il en existe et, d'une

manière générale, le comportement exact de l'installation. Évidemment, ainsi qu'il est connu, il arrive un moment où il devient nécessaire de  
55 retirer du catalyseur de la chambre de réaction pour le régénérer, généralement en brûlant les dépôts carbonés. Un moyen satisfaisant de rétablir l'activité du catalyseur après avoir brûlé les dépôts qui le souillent consiste à le con-  
60 créter, c'est-à-dire à le chauffer au moins jusqu'à ce qu'il commence à fondre, pour provoquer l'agglomération au moins des fines et à broyer ensuite le catalyseur, s'il y a lieu. Le catalyseur  
65 en particules d'une grosseur de 80 à 200 microns ajoutés à la masse fluidifiée peut être du catalyseur qu'on vient de préparer ou du catalyseur ayant déjà servi, régénéré et rebroyé. En ce qui concerne la composition et la préparation  
70 du catalyseur lui-même, on peut partir de pyrites épuisées, qu'on grille pour en éliminer le soufre et transformer le fer en oxyde de fer, puis qu'on réduit par de l'hydrogène ou un autre gaz réducteur quelconque, mais de préférence  
75 l'hydrogène, le catalyseur étant finalement converti par broyage en particules de grosseur appropriée. Un autre catalyseur de bonne qualité peut être préparé à l'aide du catalyseur de fer servant à la synthèse de l'ammoniaque en partant de ses éléments. 80

Diverses modifications peuvent être apportées à l'invention par les spécialistes, tout en restant conformes à son principe.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse au moyen d'un catalyseur  
85 fluide des hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés, en partant d'une charge gazeuse, contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, qui est refoulée et amenée, dans une zone de  
90 réaction, au contact d'une couche ou lit fluidifié d'un catalyseur en poudre de fer maintenu à une température élevée et sous une forte pression, ce procédé étant caractérisé par les points sui-  
vants, séparément ou en combinaisons :

1° On maintient l'état fluidifié du lit de catalyseur, manifesté par un coefficient élevé de  
95 transmission de chaleur, en ajoutant à ce lit fluidifié des particules de poudre de fer plus grosses que celles qu'il contient, en quantité réglée selon la tendance du fer en poudre du lit  
100 fluidifié à se désintégrer physiquement en particules moins grosses;

2° La grosseur des particules du fer en poudre

ajouté est comprise entre 80 et 200 microns;

3° La répartition des grosseurs des particules de la masse fluidifiée du catalyseur est maintenue de façon que le poids en % du catalyseur en particules de 0 à 20 microns ne dépasse à aucun moment environ 20 %;

4° Lorsqu'on observe une diminution du coefficient de transmission de la chaleur à la masse fluidifiée de fer, on ajoute à cette masse fluidifiée du catalyseur jusqu'à 60 % en poids de fer fluidifié en particules d'une grosseur comprise entre 80 et 200 microns;

5° On maintient dans la zone de réaction une température comprise entre 274 et 343° C et une pression de 17,5 à 49,2 kg/cm<sup>2</sup>;

6° A mesure que les matières carbonées qui

se déposent sur le catalyseur provoquent la désintégration physique du catalyseur, on ajoute du fer en poudre en quantité telle que les particules du catalyseur total contenu dans la zone de réaction ne contiennent pas plus de 20 à 25 % de fines (particules comprises entre 0 et 20 microns);

7° La répartition des particules du catalyseur en poudre de fer est réglée de façon que la grosseur des particules de sa majeure partie soit comprise entre environ 80 et 200 microns.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RIVIER, BRUNDELL et POYR.

