

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 955.939



Réaction de synthèse d'hydrocarbures.

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

Demandé le 24 novembre 1947, à 13<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 juillet 1949. — Publié le 20 janvier 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 novembre 1946, aux noms de M. Alexis VOORHES Jr. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à la conservation et à la régénération des catalyseurs. Elle a plus particulièrement trait à un procédé perfectionné pour régler l'activité des particules de catalyseurs. Elle vise surtout un procédé permettant de régler l'activité d'un catalyseur utilisé dans la synthèse des hydrocarbures, de façon à ce qu'il ne se produise pas une carbonisation excessive du catalyseur dans la zone de réaction. Selon cette invention, les catalyseurs non-activés ou sous-activés du groupe comprenant le fer sont activés sur place dans une zone de réaction catalytique pendant les premières heures d'une opération de synthèse jusqu'à ce que soit atteinte la concentration optimum de l'activant. Puis, suivant les nécessités, et afin de maintenir de forts rendements, une quantité supplémentaire d'agent activant peut être ajoutée pendant l'opération de synthèse d'hydrocarbures. On règle simultanément la formation du carbone dans la zone de synthèse d'hydrocarbures en ajoutant de l'eau.

Il est bien connu dans la technique de pratiquer des réactions de synthèse d'hydrocarbures en mettant en contact de l'hydrogène et des oxydes de carbone avec des catalyseurs sous des conditions diverses de température et de pression. Le catalyseur utilisé est généralement choisi dans le groupe des métaux comprenant le fer, comme par exemple, le fer, le

cobalt et le nickel. Les catalyseurs sont utilisés soit seuls, soit conjointement avec des supports tels que le kieselguhr, la terre à diatomées, les gels synthétiques, la silice et l'alumine. Des agents activants tels que les oxydes de sodium, potassium, chrome, zinc, aluminium, magnésium et les métaux des terres rares sont utilisés avec les métaux du groupe comprenant le fer. Ces catalyseurs sont utilisés dans des opérations de catalyseurs à lit fixe ou fluide.

Les températures utilisées dans la réaction de synthèse diffèrent beaucoup, et peuvent, par exemple, être de l'ordre d'environ 150 à environ 425° C.; elles sont généralement de l'ordre de 174 à 400° C. environ. De même, les pressions varient considérablement et dépendent des autres conditions de l'opération, telles que le catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur, la nature des gaz d'alimentation et la température utilisée. On a suggéré des pressions de l'ordre de 1 à 100 atmosphères et plus élevées. La nature des gaz d'alimentation introduits dans la zone de synthèse dépend quelque peu des températures et pressions particulières ainsi que du catalyseur utilisé. Par exemple, si on se sert d'un catalyseur du type au cobalt, on préfère utiliser environ 1 mol d'oxyde de carbone pour environ 2 mols d'hydrogène, tandis que, lorsqu'on se sert d'un catalyseur au fer, la

composition de la charge fraîche n'est pas si critique et se situe ordinairement entre 0,8 mol et 2,5 mols d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone.

5 Les gaz de synthèse comprenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sont obtenus par des procédés divers. Le gaz méthane ou naturel peut être oxydé à l'aide d'un oxyde métallique réductible, avec de l'oxygène pur  
10 ou avec des gaz comprenant de l'oxygène. D'autres matières de charge peuvent comprendre du charbon, du schiste et d'autres hydrocarbures. La réaction peut se pratiquer en un ou plusieurs stades. Par exemple, un procédé  
15 à deux stades en se servant de vapeur et d'anhydride carbonique pour la production d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Lorsqu'on se sert de méthane comme gaz d'alimentation et qu'on  
20 le réduit au moyen d'un oxyde métallique réductible, les réactions sont généralement effectuées à des températures de l'ordre d'environ 760 à environ 1.100° C. Lorsqu'on produit des gaz de synthèse en se servant d'oxygène  
25 et de gaz naturel, les températures dans la zone de réaction sont habituellement de l'ordre d'environ 1.100 à environ 1.650° C.

Il est également connu dans cette technique de mettre en contact des gaz et des solides  
30 faisant monter les gaz dans une zone de traitement renfermant une masse de solides de contact, finement divisés, à une vitesse réglée afin de maintenir les solides dans la zone de traitement dans un état quasi liquide. Sous des  
35 conditions convenablement réglées, les particules solides sont non seulement maintenues dans un état fortement turbulent, quasi liquide et bouillonnant, mais il existe une circulation rapide et générale des solides fluidifiés dans  
40 tout le lit fluide. Dans ces opérations fluides, les particules du catalyseur comprennent généralement des particules ayant une dimension particulière de l'ordre d'environ 0 à 200 microns et plus élevée. Ces particules sont maintenues dans un état fluide bouillonnant à l'aide  
45 de gaz ascendants dont la vitesse est de l'ordre d'environ 3 cm. à 1,5 m. par seconde et davantage.

50 Cette invention trouve une application particulière dans une réaction de synthèse d'hydrocarbures dans laquelle les gaz de synthèse réagissent à l'aide d'un catalyseur approprié

pour former des constituants d'hydrocarbures renfermant plus d'un atome de carbone dans la molécule. Par exemple, dans ce procédé, un  
55 des importants problèmes qui confronte le développement du procédé de synthèse consiste en ce que le carbone s'accumule sur le catalyseur, en provoquant une détérioration et une perte du catalyseur, bien qu'une certaine  
60 quantité de carbone puisse être désirable sur la surface du catalyseur, ce facteur demande à être réglé.

Suivant le procédé, de la vapeur d'eau est utilisée avec le gaz d'alimentation et, en même temps un catalyseur non-activé ou sous-activé est utilisé pendant les stades initiaux de l'opération de synthèse. Ce catalyseur non-activé ou sous-activé, qui consiste de préférence en un catalyseur au fer, est alors activé  
65 sur place dans un appareil de réaction à catalyseur fluide pendant les premiers stades de l'opération de synthèse jusqu'à ce qu'on atteigne la concentration optimum de l'activant. Afin de maintenir des rendements élevés, on  
70 peut ajouter, suivant les besoins, une quantité supplémentaire d'activant pendant l'opération.

Dans la synthèse des hydrocarbures l'expérience a montré que la fonction de l'activant sur le catalyseur est, en premier lieu, d'augmenter la sélectivité et l'activité du catalyseur.  
80 Toutefois, une quantité excessive d'activant produit une carbonisation excessive du catalyseur et il en résulte la désintégration du catalyseur. Comme déjà indiqué, les activants  
85 utilisés communément sont des composés alcalins, tels que les sels ou les hydroxydes de potassium, sodium et lithium. Un activant particulièrement efficace, aux points de vue activité et sélectivité, est le fluorure de potassium.  
90 Toutefois on a trouvé que des quantités excessives de cet activant particulier produit une carbonisation excessive du catalyseur.

Les effets et le besoin d'un activant dépendent d'une façon critique, des conditions de la  
95 synthèse des hydrocarbures. Par exemple, les conditions devant le plus vraisemblablement donner un produit de bonne qualité, particulièrement les opérations à haute température de l'ordre d'environ 315 à 10° C., demandent  
100 malheureusement l'usage de plus grandes quantités d'activant que ne le font des conditions moins poussées. Ceci comporte un risque plus grand au point de vue carbonisation du cata-

lyseur. On a récemment découvert un moyen, efficace de diminuer la carbonisation du catalyseur et la désintégration qui en résulte, en introduisant de l'eau, provenant de l'extérieur, à l'entrée de l'appareil à réaction. Cet expédient, toutefois, a tendance à faire baisser la sélectivité du catalyseur lorsque la quantité d'eau dépasse un certain point critique, lequel, à son tour, dépend de la composition du catalyseur et des conditions de l'opération.

La présente invention couvre un procédé nouveau et satisfaisant permettant d'utiliser à meilleur avantage les caractéristiques favorables de l'activant du catalyseur ainsi que l'eau ajoutée. Comme on vient de le faire observer, l'effet produit par l'addition d'un activant du catalyseur et d'eau est, dans beaucoup de cas, à l'inverse de celui attendu; des quantités accrues d'activant ont tendance à donner une activité et une sélectivité plus grandes mais aussi plus de carbonisation, ce qui est juste le contraire du résultat atteint par une augmentation de l'eau ajoutée.

Selon la présente invention, le procédé de synthèse des hydrocarbures peut être exécuté comme suit :

Un catalyseur non-activé, particulièrement un oxyde de fer assez pur tel que de la cendre concrétisée de pyrites, est chargé de la façon habituelle dans l'appareil de réaction. Ce procédé a trait à une opération à catalyseur fluide. Le catalyseur chargé a la dimension particulière usuelle. L'oxyde de fer non-activé est réduit de la manière classique.

La synthèse est commencée sous des conditions normales prédéterminées, qui devraient produire une bonne sélectivité, une bonne activité et un produit de bonne qualité si le catalyseur était activé au degré optimum. Les pressions sont de l'ordre de 4 à 52,7 kg./cm<sup>2</sup>. Les températures sont de l'ordre d'environ 300 à 400° C. alors que les rapports en moles d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont de 1 à 1, à 2 à 1.

De telles conditions devraient, pour commencer, donner une sélectivité médiocre et, peut-être aussi, une activité médiocre mais, d'un autre côté, on obtient une absence presque complète des difficultés dues à la formation de carbone.

Tout au début de l'opération de synthèse, on ajoute une petite quantité d'activant dans l'ap-

pareil de réaction. Le but est d'obtenir que le catalyseur s'imprègne d'activant d'une manière lente et uniforme, et de donner un moyen permettant de se rendre compte exactement du moment où la quantité optimum d'activant aura été ajoutée. Par exemple, la sélectivité est observée de près à mesure qu'elle augmente pour atteindre un degré satisfaisant, tel que 190-200 cc. d'hydrocarbures renfermant quatre atomes de carbone dans la molécule et des constituants de points d'ébullition plus élevés par mètre cube de H<sub>2</sub> + CO consommé. L'activant utilisé peut être une solution aqueuse diluée de KF ou un autre bon activant équivalent. Lorsqu'on se sert d'une solution aqueuse, l'eau peut commodément être celle utilisée normalement pour être injectée à l'entrée de l'appareil de réaction afin de supprimer la carbonisation du catalyseur. L'invention toutefois, n'est pas limitée à l'introduction du catalyseur au moyen d'une solution aqueuse. On peut se servir d'autres procédés pour introduire l'activant.

On arrêtera l'addition de l'activant, comme déjà indiqué, lorsque la sélectivité aura atteint un degré prédéterminé, et avant que la quantité d'activant soit suffisamment grande pour commencer à provoquer une carbonisation excessive du catalyseur. Par exemple, on injecte une solution à 0,1 % de KF pendant une période d'environ 150 heures à une allure telle qu'on obtienne une concentration de KF de 1 % sur le catalyseur. Les 150 heures offrent amplement le temps de déterminer le point d'imprégnation du catalyseur le meilleur et, en outre, elles permettent une imprégnation plutôt régulière et complète.

Lorsque les conditions changent au cours de l'opération, soit exprès, soit pour des motifs incontrôlables, produisant ainsi une sélectivité inférieure ou une carbonisation excessive du catalyseur, il est possible de corriger cette situation. Par exemple, si les sélectivités commencent à décroître alors que l'addition d'eau est normale, le remède consiste à injecter davantage d'activant jusqu'à ce que la sélectivité ait regagné son degré original. Au contraire, si la formation de carbone commence à augmenter à un moment donné de l'opération, on augmente l'allure de l'addition d'eau jusqu'à ce que cette situation soit corrigée.

Ce type d'opération est surtout applicable

dans le cas d'un catalyseur bon marché tel que la cendre de pyrites concrétisée que l'on peut continuellement remplacer en ajoutant journellement, ou plus fréquemment, du catalyseur à l'appareil à réaction et en en retirant. La matière ajoutée serait de préférence de l'oxyde de fer non-activé avec ou sans réduction préalable. L'invention, toutefois, n'est pas limitée à l'utilisation de cendre concrétisée de pyrites, mais s'applique aussi à n'importe quel catalyseur non-activé ou activé partiellement.

Le procédé de cette invention n'est pas limité par une théorie quelconque concernant le mode d'opérer.

15

## RÉSUMÉ.

Dans une réaction de synthèse d'hydrocarbures dans laquelle un catalyseur du type au fer, choisi dans la classe comprenant le fer, le cobalt et le nickel, est utilisé, et dans laquelle de l'eau est ajoutée à la zone de réaction, un procédé pour déterminer et maintenir la quantité optimum d'activant sur le catalyseur caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

25 1° On commence la réaction de synthèse avec un catalyseur non-activé et en présence d'eau ajoutée à la zone de réaction, on ajoute graduellement l'activant à la zone de réaction jusqu'à ce que soit augmentée la sélectivité du catalyseur, afin de donner un produit comportant de 180 à 210 cc. d'hydrocarbures ayant

quatre atomes de carbone dans la molécule et des constituants à points d'ébullition plus élevés par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommé, puis on ajoute encore de l'activant afin de maintenir l'activité du catalyseur à ce niveau. 35

2° La température dans la zone de réaction est de l'ordre d'environ 74 à 400° C. et le catalyseur comporte du fer. 40

3° On introduit de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans une zone de réaction de synthèse d'hydrocarbures, avec ou sans addition d'eau, on met lesdits gaz en contact, au début, avec le catalyseur, celui-ci étant caractérisé par le fait qu'il est sous-activé, on maintient les conditions de température et de pression dans ladite zone de réaction de synthèse telles qu'elles permettent d'obtenir la synthèse désirée, puis on ajoute graduellement un activant comme spécifié sous 1°. 50

4° Leddit catalyseur est caractérisé par le fait qu'il ne renferme aucun activant pendant les premiers stades de la réaction.

5° Leddit activant comporte du fluorure de potassium. 55

6° L'activant est ajouté à la zone de réaction en même temps que l'eau.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Due attention :

SARASOT, BOMBAY, BLENDELL &amp; POST.