

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 959.599

Perfectionnements au procédé «Synthol».

Société dite : STANOLIND OIL AND GAS COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 14 janvier 1948, à 14^h 17^m, à Paris.

Délivré le 3 octobre 1949. — Publié le 31 mars 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 14 janvier 1947, aux noms de MM. John A. Purney, Benjamin S. Page et George R. Arton. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne un procédé «Synthol», c'est-à-dire l'opération qui consiste à faire réagir de l'hydrogène avec de l'oxyde de carbone pour obtenir des hydrocarbures et des composés organiques oxygénés; elle vise plus spécialement des procédés et des dispositifs perfectionnés permettant d'effectuer cette transformation au moyen d'un catalyseur fluidifié du genre du fer.

On sait que la mise en contact de mélanges gazeux d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec des catalyseurs fluidifiés à base de fer, à des températures comprises entre 288° et 399° C et sous des pressions comprises entre 10,55 et 35,15 kg/cm² permet d'opérer la synthèse d'hydrocarbures ayant plus de deux atomes de carbone par molécule en même temps que celle d'une certaine quantité de composés organiques oxygénés. Cependant, beaucoup de problèmes se sont présentés quand on a voulu passer à l'application industrielle de ce procédé. Pour une raison qu'on ne s'est pas expliquée, on a constaté, au cours de certaines opérations, que le catalyseur perdait son état de turbulence ou qu'il était devenu «défluidifié» et qu'aucune modification de la vitesse verticale des gaz ne permettait de lui rendre cet état turbulent fluidifié. En pareil cas, il semblait que la masse des particules de catalyseur «s'était prise» et

que le courant gazeux ascendant s'était frayé un passage au milieu d'elle. Un objet important de la présente invention consiste à prévoir un procédé et un dispositif qui empêchent cette perte d'état fluidifié.

Un problème très important est celui qui consiste à diriger la réaction «Synthol» vers la formation des produits désirés. La présente invention vise des procédés et des dispositifs empêchant la transformation de l'oxyde de carbone en gaz carbonique, favorisant la formation d'eau comme produit oxygéné au lieu du CO², produisant des hydrocarbures liquides ou condensables au lieu de méthane et empêchant des dépôts carbonés excessifs sur le catalyseur. L'invention a encore pour objet la production, à partir d'une quantité donnée de méthane (gaz naturel) de quantités maximum de composants de l'essence et de matières faciles à transformer en essence de qualité supérieure; au moyen de procédés auxiliaires connus, tels que la polymérisation, l'alcovylation, le raffinage catalytique, etc.

Le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone utilisé pour la transformation «Synthol», c'est-à-dire ce que l'on appelle le gaz de synthèse ou de fabrication, peut être obtenu d'un grand nombre de façons à partir d'une grande variété de matières premières. L'un des objets

de l'invention est d'améliorer la relation qui existe entre la préparation du gaz de synthèse et l'opération de synthèse proprement dite, ce qui permet d'utiliser au mieux l'hydrogène et l'oxyde de carbone qui constituent le gaz de synthèse. Quand on utilise le méthane pour produire le composant carboné, l'invention vise une réaction du méthane avec l'oxygène donnant un maximum de rendement en hydrogène et en oxyde de carbone, qui s'obtiennent dans la proportion approximative de 1,8 : 1 jusqu'à 2 : 1, et une utilisation de cette matière de charge sensiblement dans la même proportion pour l'opération de transformation « Synthol ». D'autres objets de l'invention apparaîtront au fur et à mesure de la description détaillée qu'on va en faire.

Dans l'application de l'invention, on peut éviter que le gaz de synthèse ne contienne des quantités excessives d'azote en utilisant, pour produire le gaz de synthèse, de l'oxygène relativement pur au lieu d'air. En préchauffant séparément les courants d'oxygène et de méthane à au moins 540° C environ, puis en effectuant une combustion directe partielle sous une pression comprise entre 14 et 21 kg/cm² environ et à une température d'au moins 1205° C environ, et enfin en utilisant 10 % environ d'oxygène en excès au cours de l'opération de combustion, on peut obtenir un gaz de synthèse comprenant 90 à 95 % d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans la proportion approximative de 1,8 : 1 jusqu'à 2 : 1, le solde, qui ne contient pas d'azote, étant formé surtout de méthane non transformé et de gaz carbonique (l'eau produite au cours de l'opération est séparée du gaz de synthèse par une opération d'épuration). On peut évidemment obtenir le gaz de synthèse au moyens des opérations bien connues de reformation ou par l'un quelconque des autres procédés connus qui utilisent des matières premières telles que le carbone, le gaz carbonique, les hydrocarbures, la vapeur d'eau et d'autres matières qui contiennent du carbone et/ou de l'oxygène.

On a constaté que si l'on utilise pour l'opération de synthèse, tel qu'il est produit, un gaz de synthèse contenant de 30 à 35 % environ d'oxyde de carbone, un catalyseur de synthèse actif perd son état fluidifié et le rendement de l'opération devient pratiquement nul. On a constaté, d'une manière inattendue, que si on

limite convenablement la teneur en oxyde de carbone du gaz de charge de l'opération de synthèse, le catalyseur ne perd pas son état fluidifié mais qu'au contraire il reste remarquablement efficace pendant de longues périodes pour donner les résultats désirés. La meilleure façon de limiter la teneur en oxyde de carbone consiste à mélanger avec le gaz de synthèse, comme diluant, une certaine proportion d'un ou de plusieurs gaz inertes, de préférence, en recyclant certaines matières telles que les gaz de queue récupérés en d'autres endroits de l'installation. Au total, le gaz de charge introduit à la base du réacteur « Synthol » doit contenir moins de 20 mol. pour cent et, de préférence, pas plus de 12 à 15 mol. pour cent d'oxyde de carbone au cours d'une opération normale. Quand on commence l'opération avec un catalyseur très actif, il est indispensable que le pourcentage d'oxyde de carbone dans le gaz de charge total soit relativement faible, avec un tel catalyseur, il vaut mieux commencer avec un gaz contenant seulement 2 % environ d'oxyde de carbone, puis augmenter progressivement la teneur en oxyde de carbone pendant plusieurs heures jusqu'à atteindre la valeur limite d'environ 10 %, quoiqu'en certains cas cette valeur limite puisse être abaissée jusqu'à 8 à 9 % environ et, dans d'autres cas, s'élever jusqu'à 15 à 18 % environ. Quand on commence avec un catalyseur relativement peu actif, on peut utiliser dès le début dans le gaz de synthèse le plein pourcentage d'oxyde de carbone.

La nature du gaz qui sert de diluant est aussi très importants. Pour obtenir la meilleure transformation, il faut que la réaction de synthèse soit sensiblement :



En d'autres termes, on doit éviter, autant que possible, la production de CO². Il semble que la relation entre CO, H², CO² et H²O dans le réacteur de synthèse soit commandée par la formule d'équilibre entre l'eau et le gaz :



$$\frac{(\text{CO}^2)(\text{H}^2)}{(\text{CO})(\text{H}^2\text{O})} = K = 25 \text{ environ.}$$

Ainsi pour une transformation donnée de CO et l'élimination nécessaire correspondante de l'oxygène sous forme de CO² ou de H²O, l'addition d'un excès de CO² ou de H² dans le

courant de charge du réacteur favorise la production de H_2O par rapport à celle de CO_2 , de sorte qu'il n'en résulte aucune transformation nette de CO en CO_2 .

- 5 La meilleure source de cet excès de CO_2 ou de H_2 est le gaz de queue provenant de la réaction de synthèse et l'importance de H_2 ou de CO_2 contenus ou non dans ce gaz de queue dépend, pour une très grande part, de la nature
10 du gaz de synthèse ou gaz de fabrication utilisé. Pour le gaz de synthèse le meilleur qui contient une proportion de H_2 : CO d'environ 1,8 : 1 jusqu'à 2 : 1, le gaz de dilution est constitué surtout par du gaz carbonique qui
15 est préférable comme diluant parce que des quantités très importantes d'hydrogène dans le réacteur de synthèse tendent à favoriser la formation de méthane, aux dépens des hydrocarbures à points d'ébullition élevés.
- 20 Pour obtenir la meilleure transformation de synthèse, il est important de maintenir dans la charge du réacteur une proportion H_2 : CO : CO_2 définie d'une façon assez étroite. Cette proportion doit être d'environ 3 : 1 : 1, quoi-
25 qu'elle puisse varier dans la limite de 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3,0. Quand la quantité d'hydrogène est relativement grande, la quantité de gaz carbonique peut être relativement faible et *vice versa*; et la relation entre ces quantités et
30 la quantité d'oxyde de carbone peut s'exprimer au moyen de l'équation $\frac{(\text{H}_2)(\text{CO}_2)}{(\text{CO})^2} = Z$ où Z à une valeur numérique d'environ 3 à 6, c'est-à-dire comprise entre 2 et 9 environ. En d'autres termes, les pourcentages molé-
35 laires ou volumétriques de H_2 , CO et CO_2 dans le gaz de charge total qui pénètre dans le réacteur de synthèse doivent être dans le rapport de 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3 et les proportions doivent être telles qu'elles donnent pour Z une valeur
40 d'environ 3 à 6 dans l'équation précédente. Comme indiqué plus haut, le pourcentage volumétrique ou moléculaire de CO dans la charge du réacteur de synthèse doit être inférieur à 20 % et doit, de préférence, ne pas dépasser
45 15 %, l'azote n'étant présent qu'en une faible proportion qui peut être de l'ordre d'environ 10 %. La proportion 3 : 1 : 1 signifie donc que la charge doit contenir environ 30 % d'hydrogène, 10 % de carbone et 10 % de gaz car-
50 bonique donnant un nombre Z d'environ 3. Si la charge contient 60 % d'hydrogène et 10 %

d'oxyde de carbone, elle doit contenir seulement 5 % environ de gaz carbonique pour le même nombre Z . Si la charge ne contient que 25 % d'hydrogène et 10 % d'oxyde de carbone, 55 elle devra contenir 12 % environ de gaz carbonique pour que le nombre Z soit 3. Comme on l'a déjà dit, pour obtenir le meilleur fonctionnement, le nombre Z doit être compris entre 2 et 9 environ. Le reste du gaz de syn- 60 thèse peut être de l'azote, du méthane, de l'éthane, etc. mais ce gaz doit être pratiquement exempt d'eau.

Le gaz de synthèse en entier monte à travers une masse fluidifiée de catalyseur à base 65 de fer à une température comprise entre 288° et 399° C, par exemple 315°5 à 371° C environ, sous une pression comprise entre 10,55 et 35,15 kg/cm², par exemple 17,57 à 28,12 kg/cm² environ, et avec une vitesse volumé- 70 trique équivalant à une charge de 142 à 425 dm³ environ, par exemple 283 dm³ d'oxyde de carbone par heure et par 0,454 kg de fer catalyseur, dans la zone de transformation de 75 synthèse. Dans toute cette description, les volumes de gaz sont des volumes mesurés à la pression atmosphérique et à 15°5 C, les pourcentages de gaz étant calculés sur une base moléculaire ou volumétrique, sauf quand il en est 80 spécifié autrement. Il est désirable que la pression partielle d'hydrogène soit d'au moins 7 kg/cm² et, de préférence, de 10,55 kg/cm² ou davantage.

La réaction de synthèse est très exothermique et il est important, qu'à l'intérieur de la 85 zone de réaction, la température soit maintenue dans des limites assez étroites. On peut utiliser des tubes d'échange de chaleur verticaux pour absorber la plus grande partie de la chaleur de réaction pourvu que les surfaces 90 des tubes soient écartées les unes des autres d'au moins 51 à 76,5 mm environ (pour éviter qu'ils n'agissent sur l'état fluidifié du catalyseur et sur sa turbulence nécessaire) et pourvu que la température minimum à la surface des tubes 95 soit de l'ordre de 260° C. Une partie au moins du refroidissement peut être obtenue par la mise en contact du catalyseur avec les gaz de charge qu'on introduit afin de les préchauffer et de les amener à la température de transfor- 100 mation. Une partie du refroidissement peut être obtenue par l'introduction d'un gaz inerte relativement froid, en plusieurs endroits de la

zone de synthèse, ou par pulvérisation, dans cette zone, d'un liquide vaporisable tel qu'un composant du produit hydrocarboné qui bout au-dessous de la température de transformation qui règne dans la zone de synthèse. Si l'on utilise un liquide semblable, il faut le pulvériser au milieu du catalyseur fluidifié sous forme très finement pulvérisée, de sorte que de très petites gouttelettes soient suspendues dans le courant gazeux ascendant, d'une façon très analogue à celle dont les particules de catalyseur y sont suspendues; les particules de catalyseur heurtent rapidement les gouttelettes de liquide et sont partiellement mouillées par celles-ci sans qu'il y ait, en un point quelconque, une masse liquide suffisante pour causer une agglomération du catalyseur par mouillage exagéré des particules qui le composent.

Les particules de catalyseur se séparent des gaz et des vapeurs à la partie supérieure de la zone de réaction de synthèse, puis les gaz et vapeurs pratiquement débarrassés de catalyseur sont refroidis de façon à obtenir une condensation au moins partielle des fractions du produit qui ont des points d'ébullition sensiblement plus élevés que celui de l'eau. La partie non condensée du courant qui sort du réacteur peut être alors fractionnée, d'une façon classique quelconque, pour séparer les produits aqueux des produits hydrocarbonés et pour extraire l'hydrogène, le gaz carbonique, le méthane, etc. qui n'ont point réagi, sous forme de gaz de queue dont une partie est évacuée pour purger l'azote et dont une autre partie (pratiquement débarrassée d'eau) est, de préférence, recyclée pour former un composant de la charge totale de gaz de synthèse introduite dans la zone de transformation de synthèse. La quantité optimum de gaz ainsi recyclé peut être environ le double de la quantité de gaz de synthèse frais produit par l'oxydation partielle du méthane avec de l'oxygène pur, de la façon qu'on a indiquée plus haut.

On comprendra mieux l'invention en se référant à la description qui va suivre d'un de ses exemples particuliers et qui est faite à l'appui du dessin annexé sur lequel :

La fig. 1 est un graphique montrant les réactions possibles au cours de l'opération d'oxydation du méthane et la composition du produit d'équilibre obtenu;

La fig. 2 est un graphique indiquant la pro-

duction (ou la consommation) nette de CO^2 en fonction de la teneur en CO de la charge totale en gaz de synthèse, cette teneur en CO étant modifiée par réglage de la proportion de gaz de queue recyclé (contenant du H^2 , du CO^2 et du méthane) avec le gaz de charge frais;

La fig. 3 est un schéma de principe d'une installation industrielle d'application du procédé « Synthol » produisant de 581 à 726 litres environ par jour d'hydrocarbures liquides et condensables.

Si l'on se reporte d'abord à la fig. 1, on voit que le graphique qui y est représenté donne la relation qui existe entre le pourcentage de méthane transformé et la proportion d'oxygène par rapport au méthane dans les gaz de charge allant à la chambre de combustion. Des recherches poussées ont montré que la réaction primaire de combustion est celle qu'indique la courbe 11 et que l'oxygène réagit, de préférence, avec le méthane en présence d'hydrogène et d'oxyde de carbone. On évite pratiquement la combustion complète indiquée par la courbe 12 en effectuant la combustion avec une quantité d'oxygène qui n'est que légèrement supérieure, de 10 % environ par exemple, à celle qui est nécessaire pour produire uniquement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, comme le montre la courbe 13. Si l'on effectue la combustion à une température de l'ordre de 1.260°C , une partie de l'eau produite par la réaction de la courbe 11 réagit évidemment avec le méthane pour donner 1 mol d'oxyde de carbone et 3 mols d'hydrogène. La courbe d'équilibre 14 montre que, pour une transformation du méthane maximum en H^2 et en CO , il faut une proportion de charge oxygène : méthane d'au moins 0,5 à 0,6 environ, de sorte, qu'en pratique, on doit utiliser une proportion d'environ 0,55 qui correspond à environ 55 mols d'oxygène pour 100 mols de méthane. Les produits obtenus par oxydation partielle sont constitués, après extraction de l'eau, par 90 à 95 % environ d'hydrogène et d'oxyde de carbone qui se trouvent dans la proportion approximative de 1,8 : 1 à 2 : 1.

La fig. 2 montre la relation qui existe entre le pourcentage moléculaire d'oxyde de carbone dans la charge totale de gaz de synthèse et la consommation (ou production) nette de gaz carbonique. Le composant de charge fraîche

dans la charge totale, pour l'exemple illustré sur la fig. 2, avait été produit par reformation du méthane au moyen de vapeur d'eau et de gaz carbonique et elle contenait environ 5 % de CO², 17 % de CO, 71 % de H², 5 % de CH⁴ et 2 % de N². On sait qu'avec un pourcentage moléculaire élevé en oxyde de carbone dans la charge totale, par exemple de l'ordre de 20 à 30 %, une quantité d'oxyde de carbone presque égale à celle qui est transformée en produits utiles est convertie en gaz carbonique. Quand on ramène le pourcentage moléculaire d'oxyde de carbone d'environ 17 % à environ 12 % par recyclage de quantités de plus en plus grandes de gaz de queue contenant des proportions importantes de H² et de CO² mais des proportions relativement faibles de CO et de H²O, la transformation de CO en CO² dans la zone de synthèse passe d'environ 22 % à 0 %, avec un accroissement correspondant de la transformation du CO en hydrocarbures. Quand on diminue encore la teneur en oxyde de carbone de la charge totale du réacteur de synthèse, il y a transformation effective du CO² en hydrocarbures. La transformation du CO² est indésirable par suite de sa chaleur de réaction trop élevée et de sa consommation excessive en hydrogène. La transformation du CO en CO² est indésirable parce qu'elle diminue le rendement total en hydrocarbures pour un gaz de synthèse donné contenant du H² et du CO dans une proportion d'au moins 2 : 1 environ.

En général, les conditions les meilleures sont les suivantes : 1° l'utilisation, dans la charge totale de gaz de synthèse, d'une quantité d'oxyde de carbone suffisamment faible pour supprimer les difficultés dues à la « défluidification » et pour donner une transformation maximum en hydrocarbures; 2° une proportion H² : CO : CO² qui soit d'environ 3 : 1 : 1 ou qui soit de l'ordre de 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3; et 3° un nombre Z qui soit d'environ d'environ 3, c'est-à-dire compris entre 2 et 9 environ. La proportion exacte d'oxyde de carbone dans le gaz de synthèse total qui correspond aux conditions les meilleures dépend, en très grande partie, de la nature de la charge de gaz frais dont on dispose. Si cette charge de gaz frais contient H² et CO dans une proportion inférieure à 1,8 : 1 environ en sorte qu'il y ait réellement un manque d'hydrogène par rapport

à la quantité nécessaire pour obtenir la transformation maximum en hydrocarbures, le meilleur pourcentage moléculaire d'oxyde de carbone dans la charge totale de gaz de synthèse peut être un peu supérieur à 12 %, il peut être, par exemple, d'environ 15 à 20 %. Si la charge de gaz frais contient H² et CO dans une proportion de 4 : 1 ou supérieure, en sorte qu'il n'y ait pas assez de CO pour obtenir la transformation maximum, en produits hydrocarbures, le meilleur pourcentage moléculaire d'oxyde de carbone dans la charge totale de gaz de synthèse peut être inférieur à 12 % et il peut même descendre jusqu'à 8 à 10 %. D'une façon générale, cependant, les trois conditions indiquées plus haut définissent la meilleure composition de la charge totale.

Les tableaux suivants donnent des exemples de la façon dont on peut constituer la charge totale de gaz ou moyen d'opérations de recyclage de gaz de queue, provenant respectivement d'une charge fraîche de reformation et d'une charge fraîche de combustion partielle (l'azote étant supposé absent).

	OPÉRATION AVEC CHARGE FRAÎCHE de reformation riche en H ² .		
	Charge fraîche.	Recyclage de gaz de queue.	Charge totale (recyclage 1,2:1).
H ²	68	57	62
CO	20	3	10 +
CO ²	7	15	11 +
CH ⁴ , etc.	5	25	17
Rapport H ² : CO : CO ²	3,4 : 1 : 0,35	19 : 1 : 5,6	1 : 1 : 1
Nombre Z	1,2	95	6,8

	OPÉRATION AVEC CHARGE FRAÎCHE provenant de combustion partielle.		
	Charge fraîche.	Gaz de queue.	Charge totale (recyclage 2 : 1).
H ²	62	24	37
CO	33	3	13
CO ²	5	35	24
CH ⁴ , etc.	2	38	28
Rapport H ² : CO : CO ²	1,9 : 1 : 0,1	8 : 1 : 12	8 : 1 : 2
Nombre Z	9,17	94	5

La fig. 3 est un diagramme de circulation d'une installation d'application du procédé

« Synthol » prévue pour une production journalière d'environ 581 à 726 litres d'hydrocarbures liquides ou condensables. Dans cette installation, les matières premières sont le gaz naturel provenant d'une source 20 et l'air provenant d'une source 21. Environ 4.955.125 m³ d'air sont comprimés journalièrement par le compresseur 22 jusqu'à environ 5,27 kg/cm² et passent dans un appareil 23 de production d'oxygène du type Linde-Frankl modifié produisant environ 792.820 m³ par jour d'oxygène relativement pur, l'azote étant évacué hors de l'installation par la canalisation 24. En bref, l'air passe dans un échangeur de chaleur et il est refroidi jusqu'à -170°,5 C environ par contact indirect à contre-courant avec les gaz froids du produit. Les quatre cinquièmes environ de cet air refroidi sont fractionnés d'une façon efficace à très basse température pour séparer l'oxygène de l'azote, le reflux (ou le refroidissement) nécessaire à ce fractionnement étant obtenu par détente à basse pression d'un cinquième environ de l'air refroidi dans un échangeur de chaleur à rendement élevé. Le courant final d'oxygène ainsi produit est utilisé en même temps que l'azote et l'air détendu dans l'échangeur de chaleur initial à contre-courant pour effectuer la régénération et l'on inverse périodiquement le sens de la circulation à travers l'échangeur de chaleur afin que toutes les impuretés qui peuvent se condenser sur les parois des tubes de l'échangeur soient chassées avec l'azote et les gaz évacués. De cette façon, on peut produire environ 792.820 m³ par jour d'oxygène pur. On doit comprendre que cet oxygène relativement pur peut être produit par n'importe quel autre procédé connu, et, comme cette opération n'est pas visée par l'invention, on ne la décrira pas d'une façon plus détaillée.

Le compresseur 25 fait passer les 792.820 m³ d'oxygène produit par jour dans les serpentins préchauffeurs 26 du four 27 et, de là, dans l'ajutage 28 qui peut être muni d'une chemise à son extrémité d'évacuation ou être fait d'une matière réfractaire pour la partie située dans la chambre de combustion 29. De même, 1.415.750 m³ par jour de méthane sont introduits par la canalisation 30 dans les serpentins 31 de préchauffage, puis dans l'ajutage 32 qui se trouve dans la zone de combustion 29 près de l'ajutage 28 et qui, comme

celui-ci, est muni d'une chemise à son extrémité d'évacuation ou est fait d'une matière réfractaire. Quand le méthane est reçu sous forme de gaz naturel, il peut déjà se trouver sous la pression désirée de 17,58 à 21,09 kg/cm² environ; s'il n'en est pas ainsi, on élève sa pression à cette valeur au moyen d'un compresseur. Si le méthane contient des quantités importantes de soufre, on peut lui faire subir un traitement préalable par un procédé connu pour retirer le soufre. Au cours du préchauffage, le méthane et l'oxygène sont portés tous deux à une température d'environ 538° ou supérieure, c'est-à-dire à une température aussi élevée que le permettent les appareils dont on peut disposer sans altérer les matières de charge ou endommager les appareils.

La zone de combustion 29 peut être constituée par un récipient creux muni d'un revêtement réfractaire de zircone ou d'une autre matière convenable très isolante et, de préférence, d'une chemise d'eau. Une combustion partielle du méthane avec l'oxygène se produit à la partie supérieure de la zone de combustion, et l'on peut utiliser à la partie inférieure, au-dessous des chicaneaux 33, des tubes 34 d'échange de chaleur pour transformer l'eau en vapeur à haute pression ou pour d'autres usages. Si la chambre de combustion 29 est chauffée, par exemple au moyen d'un dispositif électrique, de façon à maintenir sa température au-dessus de 1205° C et, de préférence, à au moins 1260° C, il n'est nécessaire de préchauffer les gaz mais il est important, en l'absence de catalyseur, que la combustion ait lieu à une température d'au moins 1205° C pour que l'on obtienne la proportion H²: CO désirée et pour empêcher la formation de carbone ou de coke. On peut abaisser nettement la température de la zone 29 de combustion partielle en utilisant, dans la zone de combustion, des catalyseurs appropriés; mais, bien que l'on connaisse de nombreux catalyseurs qui répondent à ce but, comme le nickel monté sur de la brique réfractaire, l'expérience a montré qu'ils étaient sujets à être encrassés par des dépôts de carbone ou autrement, en sorte que le procédé thermique paraît maintenant plus avantageux. La composition du courant gazeux qui sort de la zone de combustion 29 peut être à peu près celle qui suit, calculée sur la base des pourcentages volumétriques ou moléculaires

(azote et eau de condensation ulcérière non compris) :

Méthane n'ayant pas réagi, 2 %;

Gaz carbonique, 3 %;

5 H₂, 62 %;

CO, 33 %;

H₂ : CO (proportion), 1,9.

On fait ensuite passer le gaz de synthèse brut par la canalisation 35 pour l'envoyer dans l'épurateur 36 où il est épuré par l'eau introduite au moyen de la canalisation 37, afin de condenser et d'extraire l'eau produite au cours de la combustion partielle et de retirer toutes les particules de carbone qui auraient pu être entraînées dans le gaz. Seule l'eau qui a été produite est extraite au moyen de la canalisation 38 et l'eau est recyclée d'une façon continue par la pompe 39 qui la renvoie dans le réfrigérant 40 et, de là, au sommet de la tour. Si la matière de charge de la zone de combustion n'était pas sensiblement exempte de soufre, les gaz séchés pourraient être désulfurés à cette phase du traitement par l'un des procédés connus d'extraction du soufre.

Le gaz de synthèse brut provenant de la partie supérieure de l'épurateur 36 est envoyé par la canalisation 41 dans la canalisation 42 d'alimentation de réacteur, canalisation dans laquelle un gaz de dilution est introduit par la canalisation 43 ou la canalisation 44. Quand on commence les opérations avec un catalyseur très actif, la totalité du gaz de charge doit avoir une concentration très faible en oxyde de carbone, 1 à 5 % environ par exemple. On obtient cette faible concentration en modifiant les conditions de fonctionnement de la zone de combustion 29, de façon à donner au gaz de synthèse une faible teneur en oxyde de carbone et une teneur élevée en CO₂ ou en ajoutant un gaz de dilution, tel que le gaz carbonique, en un point extérieur, par la canalisation 44, par exemple. On peut augmenter progressivement la teneur en oxyde de carbone de la charge totale du réacteur de 2 % environ à 12 % environ en deux à vingt heures ou davantage. Cependant, en fonctionnement normal, l'opération de préparation du gaz de synthèse se fait dans les conditions qu'on a indiquées plus haut et l'on introduit par recyclage 2 volumes environ de gaz de dilution dans les appareils proprement dits du procédé « Synthol ». La charge totale du réacteur est ainsi approxi-

mativement la suivante, azote non compris :

COMPOSANT.	POURCENTAGE MOLÉCULAIRE EN :		
	CHARGE fraîche.	CHARGE recyclée.	CHARGE totale de synthèse.
Hydrocarbure....	2	38	26
CO ₂	3	35	24
H ₂	62	24	37
CO.....	33	3	13

On fait monter cette charge totale de synthèse dans le réacteur 45 à travers une masse turbulente fluidifiée en phase dense de particules finement divisées de catalyseur à base de fer. Le catalyseur à base de fer peut être préparé d'une façon connue quelconque ; on peut brûler, par exemple, du fer pur dans un courant d'oxygène, faire fondre l'oxyde (Fe²O³), le broyer pour obtenir des particules de dimensions voulues, le réduire et l'utiliser tel quel. On peut aussi ajouter à la masse en fusion, des agents d'activation constitués, par exemple, de faibles quantités de silice, d'alumine, de titane ou d'un métal alcalin.

Une autre façon de préparer le catalyseur consiste à mélanger de l'hématite (Fe²O³) avec environ 2 % ou davantage de carbonate de potassium, à porter le mélange à une température supérieure à 1.000° C, c'est-à-dire à obtenir un début de fusion ou d'agglomération par frittage et à transformer l'oxyde de fer en Fe³O₄, à extraire avec de l'eau le potassium en excès dans la masse agglomérée par frittage de façon qu'il reste seulement 0,1 à 2 %, par exemple 0,5 % environ de potassium, à réduire le Fe³O₄ qui contient le reste de potassium par traitement à l'hydrogène pendant plusieurs heures, à une température allant de 315° à 533° C environ, et à broyer les particules ainsi réduites pour leur donner les dimensions voulues. Dans une variante, le broyage peut aussi précéder la réduction et celle-ci peut être effectuée tandis que les particules solides sont fluidifiées dans un courant ascendant d'hydrogène, mais, dans ce cas, la température de réduction ne doit pas dépasser 371° à 427° C environ et, pour obtenir une réduction suffisante, il faut de 10 à 30 heures ou davantage. Il n'est pas nécessaire que le catalyseur soit complètement réduit et, en fait, il semble qu'une réduction complète ou un contact prolongé avec l'hydrogène donne

de l'hydrogène adsorbé chimiquement qui rend le catalyseur extrêmement actif et rend d'autant plus nécessaire de commencer la réaction en introduisant un courant gazeux à faible teneur en oxyde de carbone. Bien qu'on ne puisse pas définir avec précision la nature chimique exacte des particules de catalyseur, il semble qu'elles soient constituées par un mélange de Fe réduit et de FeO et que, dans la zone de synthèse, une partie soit transformée en Fe³C. Le potassium stabilise l'état de réduction du fer; on peut l'ajouter initialement sous forme de carbonate, comme on l'a déjà dit, ou bien sous forme de fluorure ou d'un autre sel ou oxyde, tel, par exemple, que KF. Quand on utilise comme stabilisateur, du sodium au lieu du potassium, on doit l'employer en proportions beaucoup plus faibles, d'ordinaire 1/10 environ de la proportion de potassium. On peut employer, avec le catalyseur, de petites quantités d'autres matières ou d'oxydes métalliques, de la façon et pour les raisons qui sont bien connues dans la technique.

Un catalyseur que l'on préfère est celui qu'on tire des scories de laminoir, un oxyde de fer magnétique en lame mince qui se forme à la surface du fer ou de l'acier soumis à des opérations d'usinage à chaud telles que le laminage, le forgeage ou l'étirage. Le fer ou l'acier à partir desquels l'acier est formé peuvent contenir de 0.1 à 1 % de carbone et des proportions variables d'autres éléments d'alliage ou de modification tels que le cobalt, le cuivre, le nickel, le manganèse, le vanadium, le chrome, le molybdène, le silicium, l'aluminium et le titane. Les scories de laminoir se forment d'ordinaire par oxydation à une température d'environ 1.000° à 1.300° C avec production d'une pellicule ou couche dense d'un oxyde dont la composition répond, à peu de choses près, à la formule Fe³O⁴ et dont l'épaisseur est comprise d'ordinaire entre 20 et 300 microns environ. Les scories de laminage se séparent du métal quand on travaille celui-ci à chaud ou à froid par martelage, laminage, décapage ou brossage. On broie ces scories de laminoir jusqu'à obtenir une finesse de 100 mailles ou une finesse supérieure, un analyse type de tamisage donnant 20 % environ entre 40 et 100 mailles, 67 % environ entre 100 et 325 mailles, 13 % au-dessous de 325 mailles. Après broyage, l'oxyde est imprégné de 0,5 à 2 %

environ d'un agent d'activation tel que le carbonate de potassium, puis il est soumis à une réduction pendant 48 à 72 heures environ, réduction conduite à une température comprise entre 315° C et 538° C. Si on le désire, on peut ajouter l'agent d'activation après la réduction et/ou le catalyseur peut être fritté après la réduction par chauffage en présence d'hydrogène pendant environ 2 à 12 heures à une température d'environ 649° à 760° C.

Il est important non seulement que le catalyseur ait une composition et une structure chimique convenables, mais aussi qu'il ait une forme physique qui rende possible la fluidification. Les dimensions des particules de catalyseur doivent être comprises principalement entre 1 et 200 microns environ et, de préférence, entre 2 et 100 microns environ, les meilleurs résultats étant obtenus quand les particules ont des grosseurs différentes ou indéterminées plutôt que des grosseurs uniformes. La densité volumétrique des particules de catalyseur tassées peut être comprise entre 1.602 et 2.403 kg par m³, mais quand le catalyseur est fluidifié par les gaz qui le traversent en montant à la vitesse de 0,12 à 0,92 cm environ par seconde, et de préférence, à une vitesse d'environ 0,15 à 0,30 cm par seconde, la densité de la masse fluidifiée est inférieure à environ 1.442 kg/m³; elle peut être comprise entre 400 et 1.201 kg/m³ ou être de l'ordre de 300 kg/m³. Après une utilisation prolongée, les particules de catalyseur semblent se couvrir de dépôts de carbone ou de dépôts carbonés qui diminuent nettement leur densité. Quand on parle de vitesse volumétrique, on utilise le terme « catalyseur » pour désigner le fer qu'il contient sans tenir compte des dépôts carbonés qui peuvent s'y trouver. Dans des conditions de fonctionnement bien réglées, un catalyseur peut servir longtemps sans être régénéré, mais si le catalyseur perd son activité, on se couvre de quantités excessives de matières carbonées, on peut alors le régénérer par oxydation pour enlever la majeure partie de la matière carbonée, puis par hydrogénation pour ramener le catalyseur à son état primitif. Cette régénération peut être faite d'une façon continue ou par intermittence soit dans le réacteur lui-même (en interrompant le passage de la charge), soit dans des récipients extérieurs prévus à cet effet.

Le réacteur lui-même peut revêtir diverses

formes mais, dans le cas présent, il consiste en un récipient cylindrique d'un diamètre d'environ 7,32 mètres et d'une hauteur d'environ 12,20 à 15,25 m, la partie supérieure de ce
 5 récipient est, de préférence, élargie pour permettre aux particules de catalyseur de se séparer plus facilement des gaz ascendants et de se déposer. Pour faire dégager la chaleur, on peut disposer des tubes 47 d'un diamètre exté-
 10 rieur de 76,2 mm fixés par leurs extrémités supérieures dans la plaque de tête 48, fermés à leurs extrémités inférieures et ouverts à leurs extrémités supérieures. Ces tubes peuvent être répartis géométriquement, suivant la sec-
 15 tion transversale du réacteur autour de centres espacés d'au moins 152,4 mm de façon que les surfaces des tubes soient écartées d'environ 76,2 mm; si les surfaces d'échange de chaleur sont trop rapprochées, cela empêche d'avoir
 20 une fluidification et une turbulence convenables et l'on rencontre des difficultés pour obtenir un fonctionnement correct de l'installation. Les tubes 49 peuvent avoir un diamètre intérieur d'environ 25,4 mm; ils sont placés
 25 concentriquement à l'intérieur des tubes 47 et descendent jusqu'en un point voisin des extrémités fermées de ceux-ci. Les extrémités supérieures des tubes 49 sont fixées par soudure ou d'une autre façon à la plaque de tête 50 qui forme avec la cloison supérieure 51 du réacteur, un
 30 réservoir de distribution pour le fluide de refroidissement descendant par les tubes 49, puis remontant par les tubes 47 (et autour des tubes 49) pour arriver dans l'espace qui sépare les plaques de tête 48 et 50 puis, de là,
 35 dans le récipient 53 après avoir passé par la canalisation 52. Le fluide réfrigérant peut être un liquide qui se vaporise à une température inférieure à celle à laquelle se produit la trans-
 40 formation désirée mais sans s'en écarter de plus de 28° C, cependant, il est préférable d'introduire simplement de l'eau sous une pression déterminée pour produire de la vapeur. L'eau peut être préchauffée par l'effluent du
 45 réacteur et introduite dans le récipient 53 au moyen de la canalisation 54. L'eau chaude passe par la canalisation 55 pour arriver en différents points du réservoir situés entre la plaque de tête 50 et le haut du réacteur 51.
 50 La vapeur sort par la canalisation 56. On doit comprendre évidemment que l'on peut utiliser d'autres procédés pour dégager de la chaleur,

sans que l'on s'écarte pour cela de l'esprit de l'invention.

On peut placer une grille distributrice 57 55 dans le bas du réacteur, suffisamment au-dessous de la partie inférieure des tubes 47 pour permettre leur dilatation thermique et on peut lui donner des ouvertures de dimensions et de formes telles qu'elles empêchent les
 60 particules du catalyseur de les traverser en sens inverse du chemin suivi par les gaz ascendants. En plus de la grille, on peut utiliser des chicanes 58 pour aider à la distribution des gaz. Dans une variante, on peut aussi
 65 supprimer la grille distributrice, les tubes réfrigérants pouvant descendre à peu près jusqu'à la base du réacteur et les gaz pouvant être introduits en des points espacés situés à la base du réacteur pour permettre une distribu-
 70 tion convenable.

Dans ce cas particulier, la réaction de synthèse a lieu à une température d'environ 315°,5 C sous une pression d'environ 17,57 kg/cm². Pour traiter une charge totale de gaz de 75
 11.326.000 m³ par jour, le réacteur peut avoir un diamètre d'environ 7,32 m de façon que sa section transversale soit d'environ 41.805 m² ce qui, en admettant que les tubes réfrigérants en occupent environ 20 %, laisse une section
 80 transversale utile d'environ 33.444 m². Dans les conditions de la réaction, ceci donne une une vitesse ascendante des gaz dans le réacteur d'environ 0,49 m par seconde; la quantité de catalyseur qui se trouve dans le réacteur calculée sur la base de sa teneur en fer doit être
 85 de 454 grammes de catalyseur à base de fer par 0,142 m³ à 0,425 m³ (0,283 m³ environ par exemple) et par heure d'oxyde de carbone chargé, en sorte que, dans ce cas, le réacteur
 90 contient approximativement de 90.719 kg à 113.399 kg de catalyseur. La densité du catalyseur fluidifié peut être d'environ 881 kg/m³, de sorte que l'épaisseur de la couche fluidifiée en phase dense peut être d'environ 3 mètres.
 95 Initialement la masse de catalyseur fluidifiée suspendu en phase dense peut avoir une épaisseur de 2,14 m à 2,44 m seulement et après que la densité du catalyseur a diminué, par suite de l'accumulation de dépôts carbonés sur
 100 celui-ci. L'épaisseur du catalyseur fluidifié en phase dense peut atteindre 4,57 m ou même 6,10 m et davantage; il est important de surveiller que le catalyseur reste constamment en

état fluidifié et turbulent de phase dense et que la quantité du catalyseur à base de fer corresponde aux proportions indiquées plus haut.

Si l'on utilise un liquide pour obtenir un effet de refroidissement ou de dilution, on doit le pulvériser à l'intérieur de la phase dense sous forme de gouttelettes très fines qui peuvent être suspendues dans le courant de gaz ascendant d'une façon très voisine de celle dont le catalyseur y est suspendu, ce qui provoque presque instantanément un mouillage partiel des particules et leur refroidissement par vaporisation des gouttelettes. Il faut éviter d'introduire une masse importante de liquide en un seul point car ceci conduirait à un mouillage excessif des particules du catalyseur, mouillage qui, à son tour, pourrait rompre la fluidité des particules en causant leur agglomération. Les hydrocarbures liquides peuvent être introduits par une ou plusieurs des canalisations 59-59''' au moyen des distributeurs 60-60''' la quantité introduite en un point quelconque étant déterminée par l'importance relative de la réaction et par la contraction des gaz qui en résulte en ce point. Un gaz inerte de réfrigération peut être introduit par la canalisation 61. Le catalyseur peut être recyclé par le tuyau vertical 62 avec la charge à introduire pour préchauffer celle-ci en la portant à peu près à la température de réaction et pour aider la circulation du catalyseur. Ainsi, si l'on utilise une grande partie de la chaleur pour préchauffer les gaz de charge, un simple calcul montre qu'il faut mettre en circulation de cette façon des proportions importantes du catalyseur.

Pour réduire au minimum l'entraînement des particules solides du catalyseur en dehors du réacteur, la partie supérieure du réacteur peut avoir un plus grand diamètre, ce qui augmente l'efficacité du dépôt par gravité de ces particules et l'on peut monter des séparateurs cyclones 63 dans cette partie supérieure agrandie pour ramener en arrière par le plongeur 64 les particules solides séparées. Dans un réacteur prévu pour fonctionner à une pression supérieure à la pression atmosphérique, on peut faire des économies importantes en montant les cyclones à l'intérieur du réacteur et l'on peut utiliser ces cyclones en nombre quelconque. Cependant, dans une variante, on peut aussi monter ces cyclones à l'extérieur du réacteur ou en monter d'autres supplémentaires

également à l'extérieur du réacteur, comme on le voit en 65 et en 66, qui représentent un cyclone et un tube plongeur.

Le courant qui sort du réacteur après extraction des particules solides de catalyseur passe par la canalisation 67 pour se rendre à un dispositif 68 de condensation partielle et à un séparateur 69. La condensation partielle peut s'effectuer dans un échangeur refroidi avec de l'eau ou dans un épurateur où le produit passe à contre-courant au contact d'une partie refroidie du produit ou d'un autre liquide d'épuration relativement froid. Pour condenser les composants à points d'ébullition sensiblement plus élevés que celui de l'eau, cette fraction d'hydrocarbures à points d'ébullition sensiblement plus élevés que celui de l'eau peut être introduite au moyen d'une canalisation 70 dans un appareil de fractionnement 71; les composants les plus lourds peuvent être extraits par le bas de cet appareil de fractionnement, par la canalisation 72, et, l'on peut en séparer les particules de catalyseur qui peuvent y être mélangées pour les renvoyer dans le réacteur au moyen d'un dispositif connu. Le produit de tête de l'appareil de fractionnement est condensé dans le réfrigérant 73 et introduit dans un récipient 74. Une partie du liquide provenant de ce récipient est renvoyée par la pompe 75 et la canalisation 76 pour être soumise au reflux dans l'appareil de fractionnement; une partie peut être évacuée par la canalisation 77 et une partie peut être introduite par la canalisation 78 dans une ou plusieurs des canalisations 59-59''' pour être injectée dans la phase dense du catalyseur, comme on l'a déjà expliqué.

Les gaz et les vapeurs non condensés provenant du séparateur 69 passent par la canalisation 79 et le réfrigérant 80 pour aller dans un second séparateur 81 d'où l'on peut évacuer l'eau et les matières solubles dans l'eau par une canalisation 82 et les hydrocarbures condensés par une canalisation 83. Les gaz et vapeurs non condensés provenant du haut de ce séparateur peuvent être épurés avec de l'eau dans la tour 84, l'eau et les matières récupérables avec l'eau étant évacuées par la canalisation 85. Les gaz ou provenant de l'épurateur 84 passent soit par les canalisations 86 et 87 pour aller au compresseur 88 qui refoule dans la canalisation

43 de recyclage, soit par les canalisations 86 et 89 qui conduisent à l'absorbeur 90 au sommet duquel l'huile d'adsorption arrive par la canalisation 91. Les gaz non absorbés quittent le haut de l'absorbeur par la canalisation 92 et une partie de ces gaz est évacuée hors de l'installation d'une façon continue ou par intermittence, sous forme de gaz de queue, par la canalisation 93. Une partie du gaz de queue peut cependant être recyclée d'une façon continue par les canalisations 92, 94, le compresseur 88 et la canalisation 43 pour revenir au réacteur en quantités réglées au moyen de l'obturateur 95.

15 L'huile enrichie provenant du bas de l'absorbeur passe par la pompe 96 (bien qu'une pompe ne soit pas absolument nécessaire en cet endroit), l'échangeur de chaleur 97 et le réchauffeur 98 pour aller à l'alambic 99 qui est muni d'un appareil classique 100 de revaporisation. L'huile pauvre provenant du bas de l'alambic peut être renvoyée par la canalisation 91, l'échangeur de chaleur 97, la pompe 96 et le réfrigérant 101, dans le haut de l'absorbeur 90. On peut utiliser une huile d'adsorption ordinaire quelconque, mais pour l'installation en cause, l'huile préférée est celle que l'on y produit telle que par exemple les hydrocarbures qui proviennent des canalisations 77 ou 83, ou bien les hydrocarbures lourds qui sont introduits par la canalisation 89.

Le produit de tête de l'alambic 99 passe par la canalisation 102 pour aller au condenseur 103 et au récipient 104. Les gaz provenant du haut de ce récipient peuvent être recyclés par la canalisation 105 vers l'absorbeur 90. Une partie du condensat provenant du récipient 104 est renvoyée par la pompe 106 et la canalisation 107 pour servir de reflux dans l'alambic 99. Le reste du condensat peut être évacué par la canalisation 108 ou envoyé dans la canalisation 109 pour être mélangé aux hydrocarbures provenant des canalisations 77, 83, etc. L'installation de fractionnement précédente a été représentée schématiquement et l'on doit comprendre que l'on peut utiliser n'importe quelle installation classique de fractionnement. Les hydrocarbures qui ont leur point d'ébullition compris dans la gamme des essences peuvent être isolés dans cette installation (ou séparés ultérieurement) et mis au contact d'un catalyseur approprié, tel qu'un catalyseur à base de

silice et d'alumine ou de bauxite, à une température d'environ 371° à 426° C, sous une pression allant de la pression atmosphérique à 3,5 kg par cm² environ et avec une vitesse volumétrique d'environ 2 à 20 volumes de liquide environ par heure et par volume de catalyseur pour améliorer le nombre d'octane du produit et transformer en hydrocarbures tous les composés oxygénés contenus dans ces fractions. Les oléfines normalement gazeuses, provenant de l'installation peuvent aussi être polymérisées ou alcoylées par un procédé connu pour augmenter encore le rendement final en essence de qualité supérieure. Les matières aqueuses évacuées par les canalisations 82 et 87 contiennent des produits chimiques de valeur qui peuvent être séparés par des procédés connus ou par des procédés actuellement mis au point et qui peuvent servir comme sous-produits intéressants dans la préparation du synthol.

En opérant de la façon que l'on vient d'exposer, on peut réaliser les objets de l'invention. En maintenant la teneur en oxyde de carbone de la charge totale de gaz de synthèse allant au réacteur en dessous de 20 % et, de préférence, à un pourcentage qui ne dépasse pas 12 mol. pour cent environ, en maintenant une proportion H² : CO : CO₂ dans cette charge totale d'environ 3 : 1 : 1 ou de l'ordre de 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3, et en maintenant $\frac{(H^2)(CO^2)}{(CO)^3}$ à une valeur de 3 environ ou entre 2 et 9, la réaction se fait dans un sens tel que toute transformation de l'oxyde de carbone en gaz carbonique est pratiquement supprimée, que l'on obtient le maximum de production des produits désirés et que le problème de la défluidification du catalyseur est effectivement résolu. La durée de service du catalyseur est considérablement augmentée et l'on obtient des rendements en produits de valeur qui dépassent de beaucoup ceux que l'on croyait jusqu'alors possibles. Le procédé « Synthol » a été rendu ainsi applicable industriellement.

Bien que l'invention ait été décrite en se référant à un exemple particulier, on doit comprendre qu'elle ne s'y limite pas et que cet exemple n'a été seulement donné qu'à titre indicatif. Quand le gaz de synthèse frais contient une proportion d'azote relativement importante, on peut recycler des quantités d'azote encore plus grandes et le pourcentage de CO

dans la charge totale de gaz de synthèse peut être relativement faible. Quand on dispose d'une source de CO², on peut utiliser celui-ci comme diluant du gaz de synthèse frais (introduit par la canalisation 44) et, dans ce cas, il n'est pas besoin de recycler des gaz de queue. Ce gaz carbonique de provenance extérieure peut être tiré des gaz de carneau du préchauffeur 27 ou de la régénération du catalyseur utilisé pour le traitement des hydrocarbures obtenus comme produits. Des catalyseurs à base de fer très actifs peuvent demander une teneur en oxyde de carbone un peu plus faible que des catalyseurs moins actifs, mais, dans la plupart des cas, avec des conditions de fonctionnement normales, la meilleure charge totale de gaz de synthèse a la composition qu'on a indiquée plus haut. Si le diluant ou le gaz recyclé nécessaire pour obtenir les proportions indiquées ne suffit pas à maintenir les vitesses verticales du gaz dans la zone de synthèse à une valeur d'au moins 0,80 m par seconde environ, on peut introduire un gaz supplémentaire ou un liquide vaporisable dans la phase dense de catalyseur pour empêcher la défluidification. Diverses modifications et variantes qu'il est possible d'apporter aux modes et aux conditions de fonctionnement ainsi que d'autres façons de procéder viendront à l'esprit des personnes compétentes qui liront la description qu'on vient de faire.

RÉSUMÉ.

A. La présente invention a pour objet un procédé de synthèse qui utilise comme catalyseur du fer fluidifié et qui présente les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

1° On prépare une charge fraîche de gaz de synthèse contenant de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, on dilue cette charge avec un courant gazeux dont la composition et la proportion des composants sont telles qu'on obtienne une charge totale de gaz de synthèse pour lequel le rapport H² : CO : CO² soit de l'ordre de 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3 et soit caractérisé par un nombre Z compris entre 2 et 9, ce nombre Z étant le quotient du pourcentage moléculaire en H² multiplié par le pourcentage moléculaire en CO² et divisé par le carré du pourcentage moléculaire en CO, puis on fait monter cette charge, dans les conditions correspondant à la synthèse, à l'intérieur d'une

masse de fer fluidifié servant de catalyseur de synthèse;

2° Le rapport H² : CO : CO² peut être d'environ 3 : 1 : 1 et le nombre Z d'environ 3;

3° Le gaz de dilution peut être un gaz de queue récupéré à partir des produits de synthèse et recyclé, de façon à donner une proportion de charge recyclé, par rapport à la charge fraîche, comprise entre 1 : 1 et 3 : environ;

4° La teneur en CO de la charge totale de gaz de synthèse ne dépasse pas 20 % environ.

B. Un procédé pour effectuer la synthèse des hydrocarbures avec catalyseur à base de fer fluidifié, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

5° On prépare une charge fraîche de gaz de synthèses ayant un rapport H² : CO compris entre 1,8 : 1 et 2 : 1 environ et contenant seulement une faible quantité de CO², on dilue cette charge de gaz de synthèse avec une proportion importante de gaz riche en gaz carbonique; on fait monter le gaz dilué à travers une zone de synthèse à une vitesse suffisante pour maintenir le catalyseur à base de fer à l'état fluidifié et dans des conditions telles que sensiblement tout l'oxyde de carbone soit transformé en produits autres que du CO²; on sépare le courant qui sort de la zone de synthèse en produits de la réaction et en un gaz de queue qui contient du CO² et dont une partie est recyclée pour former au moins une partie du gaz de dilution riche en gaz carbonique;

6° La charge fraîche de gaz de synthèses peut contenir environ 30 à 35 % d'oxyde de carbone et l'on peut recycler environ 2 volumes de gaz de queue par volume de gaz frais de synthèse introduit dans la zone de synthèse;

7° Le gaz dilué introduit dans la zone de synthèse contient de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique dans le rapport d'environ 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3;

8° Le gaz dilué introduit dans la zone de synthèse contient des pourcentages moléculaires de H², CO et CO² tels que le rapport $\frac{(H^2)(CO^2)}{(CO)^2}$ soit compris entre environ 2 à environ 9.

C. Un procédé de synthèse d'hydrocarbures normalement liquides, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

9° On fait réagir de l'hydrogène avec de

l'oxyde de carbone en utilisant, comme catalyseur, du fer fluidifié, à une température de l'ordre de 288° C à 399° C, sous une pression supérieure à 10,55 kg/cm² et avec une vitesse volumétrique correspondant à un débit dans la zone de synthèse d'environ 142 à 425 dm³ d'oxyde de carbone par heure (mesuré à la pression atmosphérique et à 15° 5 C) et par 0,454 kg de catalyseur à base de fer, et l'on empêche la dégradation de l'oxyde de carbone en gaz carbonique en chargeant, dans la zone de synthèse, un mélange total de gaz sensiblement exempt d'eau et pour lequel le rapport moléculaire H² : CO : CO² est comme ci-dessus, d'environ 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3, le rapport $\frac{(H^2)(CO^2)}{(CO)^2}$ étant aussi compris entre 2 et 9 environ;

10° On maintient la teneur en oxyde de carbone de la charge totale du gaz introduit dans la zone de synthèse au-dessous de 20 %;

11° On maintient la teneur en oxyde de carbone de la charge totale du gaz introduit dans la zone de synthèse au-dessous de 15 % environ.

25 D. Un procédé de synthèse des hydrocarbures utilisant un catalyseur à base de fer fluidifié et présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

30 12° On introduit à la base de la zone de synthèse contenant le catalyseur à base de fer fluidifié un mélange de gaz qui contient H², CO et CO² dans le rapport d'environ 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3; on fait monter ce mélange dans cette zone dans les conditions de synthèse à 35 une vitesse suffisante pour maintenir le catalyseur à base de fer à l'état fluidifié; on maintient cette zone à une température comprise entre 288° et 399° C environ, et sous une pression supérieure à 10,54 kg/cm² et on utilise, 40 par heure, une proportion de catalyseur fluidifié dans cette zone correspondant à 0,453 kg de catalyseur de fer pur 142 à 425 dm³ d'oxyde de carbone (mesuré à la pression atmosphérique et à 15° 5);

45 13° La plus grande partie des particules de fer utilisées comme catalyseur ont des dimensions comprises entre 1 et 100 microns environ et la vitesse ascensionnelle des gaz dans la partie de la zone de synthèse où se trouve le fer fluidifié est d'environ 0,15 à 0,30 m par seconde.

E. Un procédé de synthèse de produits nor-

malement liquides à partir d'un gaz de synthèse consistant en hydrogène et en oxyde de carbone dans le rapport 1,8 : 1 à 2 : 1, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes prises 55 isolément ou en combinaison :

14° On dilue ce gaz de synthèse avec un gaz riche en gaz carbonique pour produire une charge totale de gaz de synthèse qui contient, par mol. 8 à 20 % de CO environ, 5 à 30 % 60 environ de CO² et assez de H² pour donner un rapport H² : CO d'environ 1,8 : 1 au moins, on fait monter cette charge totale de gaz de synthèse à travers une zone de synthèse, à une vitesse comprise entre 0,15 à 0,90 m par 65 seconde, vitesse suffisante pour maintenir le catalyseur à base de fer finement divisé dans cette zone de synthèse et équivalente à environ 0,453 kg de catalyseur à base de fer par 142 à 425 dm³ d'oxyde de carbone par heure (me- 70 suré à la pression atmosphérique à 15° 5) chargé dans cette zone; on maintient la dite zone à une température comprise entre 288° et 371° à une pression comprise entre environ 10,55 à 32 kg par cm²; on sépare les particules 75 du catalyseur provenant du courant gazeux quittant la zone de synthèse et on récupère les produits normalement liquides à partir de ce courant gazeux;

15° La teneur en oxyde de carbone de la charge totale de gaz de synthèse est 8 à 20 % environ, la teneur en gaz carbonique est comprise entre 5 à 30 % environ et le rapport H² : CO est comprise entre 1,8 : 1 et 4 : 1 environ.

F. Un procédé de synthèse utilisant un catalyseur à base de fer en particules de petites dimensions dans lequel :

On maintient une grande partie de ce catalyseur en phase dense turbulente, à l'état fluidifié, dans une zone de transformation et dans 90 des conditions de synthèse en y faisant monter un gaz de synthèse contenant H², CO et CO² dans le rapport d'environ 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3 à une vitesse comprise entre 0,15 à 0,90 m par seconde, ensuite on enlève le catalyseur des gaz 95 contenus dans la partie supérieure de la zone de transformation; on le renvoie dans cette phase dense; on retire le catalyseur en phase dense de la partie supérieure de cette zone, à la manière d'une colonne se déplaçant vers le 100 bas et on disperse le catalyseur à partir de la base de cette colonne en un courant de gaz de synthèse relativement froid vers cette zone

de transformation, grâce à quoi le courant est préchauffé et le catalyseur est mis en circulation et ramené par ce courant à la zone de transformation.

5 G. Un procédé de synthèse utilisant un catalyseur à base de fer dans lequel :

On règle la composition des gaz chargés dans la zone de synthèse pour maintenir une teneur en CO comprise entre environ 8 à 20 %, un rapport $H^2 : CO : CO^2$ compris entre environ 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3 et un nombre Z compris 10 entre 2 à 9, ce nombre Z étant le quotient du pourcentage moléculaire en H^2 multiplié par le pourcentage moléculaire en CO^2 et divisé par 15 le carré du pourcentage moléculaire en CO ;

H. Dans un procédé tel que spécifié sous F, on règle la composition du courant de gaz de synthèse de manière à maintenir une teneur en CO comprise entre 8 à 20 % environ, un rapport $H^2 : CO : CO^2$ compris entre 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3 environ et un nombre Z compris entre 2 à 9 environ, ce nombre Z étant le quotient du pourcentage moléculaire en H^2 multiplié par le pourcentage moléculaire en CO^2 et divisé 20 par le carré du pourcentage moléculaire en CO ;

25 I. Un procédé de synthèse utilisant un catalyseur à base de fer en particules de petites dimensions, procédé dans lequel on maintient

une grande masse de ce catalyseur en phase 30 dense, turbulente, à l'état fluidifié, dans une zone de transformation et dans les conditions de synthèse en y faisant monter un gaz de synthèse à une vitesse telle que le catalyseur soit maintenu dans une phase dense, turbulente, à l'état 35 fluidifié; on règle la composition de la charge totale du gaz de synthèse de manière à maintenir une teneur en CO comprise entre 8 à 20 % environ, un rapport $H^2 : CO : CO^2$ compris entre 1 à 6 : 1 : 0,5 à 3 environ, 40 et un nombre Z compris entre 2 à 9 environ, ce nombre X étant le quotient du pourcentage moléculaire en H^2 multiplié par le pourcentage moléculaire en CO^2 et divisé par le carré du pourcentage moléculaire 45 en CO, on utilise une quantité de catalyseur dans la zone de réaction correspondant à environ 0,453 kg pour 142 à 425 dm³ par heure de CO chargés dans cette zone et on absorbe la chaleur en provenant à une vitesse telle 50 qu'on maintient une température sensiblement constante comprise entre environ 288 et 399° C.

Société dite :
STANOLIND OIL AND GAS COMPANY.

Per procurați ni
D.-A. CASALONGA.



