

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.



N° 962.660

Synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 5 mars 1948, à 14^h 20^m, à Paris.

Délivré le 12 décembre 1949. — Publié le 16 juin 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 3 juin 1947, aux noms de MM. William H. Jones, Fred M. Loxe et Robert W. Knuss. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à des perfectionnements aux réactions de synthèse des hydrocarbures. Elle a plus particulièrement trait à un procédé de synthèse des hydrocarbures dans lequel on réduit et on règle la formation du carbone sur le catalyseur. Suivant cette invention, le catalyseur renfermant du carbone est retiré de la zone de synthèse et chauffé dans une zone de régénération dans une atmosphère relativement libre d'oxygène dans des conditions permettant que l'oxygène nécessaire à l'oxydation du carbone soit fourni par l'oxygène du catalyseur lui-même. Afin d'opérer conformément au procédé, on retire le catalyseur de la zone de synthèse en un point au-dessous duquel la concentration du carbone devient critique et un point où le rapport le plus favorable existe entre le carbone présent sur le catalyseur et l'oxygène présent dans le catalyseur. Quand on opère suivant le procédé, le stade de réduction, nécessaire dans un procédé de régénération classique, peut être éliminé.

Il est bien connu dans la technique de réaliser les réactions de synthèse d'hydrocarbures en mettant en contact l'hydrogène et les oxydes de carbone avec des catalyseurs

dans diverses conditions de température et de pression. Le catalyseur utilisé est généralement choisi parmi les métaux du groupe comprenant le fer, tels que 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 activants comme les oxydes de chrome, zinc, aluminium, magnésium et des métaux alcalins 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 zone de réaction de synthèse sont très variables; par exemple, elles peuvent varier entre les limites de 150° C. environ à environ 426° C. et sont généralement comprises entre environ 176 à 385° C. Les pressions diffèrent également beaucoup et sont fonction d'autres conditions de l'opération, comme, par exemple, le catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur, la nature des gaz d'alimentation et les températures utilisées. On a conseillé des pressions entre environ 1 et 100 atmosphères et plus élevées. La nature des gaz d'alimentation introduits dans la zone de réaction de

synthèse dépend quelque peu des températures et pressions particulières et du catalyseur dont on se sert. Par exemple, quand on se sert de catalyseurs du type au cobalt, il est préférable de se servir d'environ 1 mol d'oxyde de carbone contre environ 2 mols d'hydrogène, alors que, si on utilise un catalyseur au fer, on peut se servir dans les gaz d'alimentation de synthèse, d'un nombre égal de mols d'hydrogène et d'oxyde de carbone ou d'un mol d'oxyde de carbone contre environ deux mols d'hydrogène.

Le gaz de synthèse comportant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sont produits par divers procédés. Le méthane ou gaz naturel peut être oxydé avec un oxyde métallique réductible, avec de l'oxygène pur, ou avec des gaz à base d'oxygène. D'autres matières premières d'alimentation peuvent consister en charbon, schiste et autres hydrocarbures. La réaction peut être réalisée dans un stade unique ou en plusieurs stades. Par exemple, on peut appliquer un procédé de reformage à deux stades en utilisant de la vapeur, du méthane et de l'anhydride carbonique pour la production d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Quand on se sert de méthane comme gaz d'alimentation et qu'on l'oxyde avec un oxyde de métal réductible, les réactions sont généralement réalisées à des températures entre les limites de 760 à environ 1.100° C. Quand on produit des gaz de synthèse en se servant d'oxygène et de gaz naturels, les températures dans la zone de réaction sont généralement comprises entre environ 1.100 à 1.650° C.

Il est déjà connu de mettre en contact des gaz avec des solides en faisant monter les gaz dans une zone de traitement, renfermant une masse de solides finement divisés à mettre en contact, à une vitesse réglée afin de maintenir les solides dans la zone de traitement dans un état quasi-liquide. Dans des conditions convenablement déterminées, les particules solides subdivisées sont non seulement maintenues dans un état très turbulent, quasi-liquide et bouillonnant, mais il existe une circulation rapide et générale des solides fluidifiés dans tout le lit fluide.

Les procédés de cette nature, dans lesquels les solides fluidifiés sont en contact avec les gaz, présentent un certain nombre d'avantages

constitutifs importants. Par exemple, on obtient un contact intime entre les gaz et les solides fluidifiés solides. Il est également possible de maintenir une température sensiblement uniforme dans tout le lit par suite du transfert extrêmement rapide de chaleur d'une section du lit à l'autre provoqué par la circulation rapide des solides subdivisés fluides. De plus, par suite du transfert rapide de la chaleur entre les solides dans ces conditions, il est possible d'ajouter facilement de la chaleur à la masse ou d'en retirer, à une allure extrêmement rapide. Dans ces réactions fluidifiées, les petites particules solides subdivisées, ou catalyseurs, présentent habituellement des dimensions particulières comprises entre environ 1 et 200 microns et plus. Ces particules sont suspendues à l'état bouillonnant, fluide, à l'aide des gaz de suspension montants, dont la vitesse varie dans la limite générale de 2 cm. à 1,50 m. par seconde environ.

Une difficulté que l'on rencontre dans la réaction de synthèse d'hydrocarbures consiste dans le dépôt de carbone sur le catalyseur. Cet inconvénient est particulièrement sérieux dans un procédé fluidifié. Un résultat de la formation de carbone est que le catalyseur se désagrège en particules carbonées fines qui tendent à manifester une force ascensionnelle plus élevée et sont alors retirées de la zone de réaction avec les produits gazeux. En outre, à mesure que la concentration de carbone sur le catalyseur augmente, la désagrégation se produit et la fluidification du catalyseur diminue; le coefficient de transfert de chaleur tombe et il en résulte un réglage médiocre de la chaleur. Diverses suggestions ont été émises pour la solution de ce problème. Par exemple, on a conseillé l'usage de hautes pressions dans la zone de synthèse des hydrocarbures. On a conseillé également diverses techniques de remises en circuit. Ces propositions n'ont pas été entièrement satisfaisantes.

Comme on l'a déjà indiqué, le carbone augmente sur le catalyseur et il est nécessaire de retirer le catalyseur de la zone de synthèse des hydrocarbures et de régénérer le catalyseur en retirant le carbone. On a découvert que si le catalyseur est traité dans une atmosphère relativement libre d'oxy-

gène, telle qu'une atmosphère d'azote, on obtient des résultats particulièrement intéressants. On peut réduire le carbone dans la mesure désirée en se servant de l'oxygène présent dans le catalyseur. Le catalyseur régénéré, qui est également un catalyseur réduit, est alors renvoyé directement à la zone de synthèse en éliminant tout stade de réduction.

Le procédé de la présente invention peut se comprendre plus facilement à l'aide des exemples suivants qui en illustrent des formes de réalisation.

Exemple 1. — Un certain nombre d'opérations ont été réalisées suivant le procédé de l'invention. Des catalyseurs renfermant des pourcentages divers de carbone ont été retirés de la zone de synthèse des hydrocarbures et chauffés dans une atmosphère libre d'oxygène aux températures spécifiées. Les résultats obtenus concernant la réduction du carbone sur le catalyseur et l'oxygène sur le catalyseur sont donnés dans le tableau suivant :

OPÉRATION.	TEMP. du CATALYSEUR.	% EN CARBONE		% EN OXYGÈNE	
		AVANT.	APRÈS.	AVANT.	APRÈS.
1....	A 594° C.	40,6	22,8	10	1,9
2....	A 705° C.	40,6	23,9	10	0,6
3....	B 594° C.	29,6	20,1	12,5	4,6
4....	B 705° C.	29,6	18,3	12,5	0,4
5....	C 594° C.	7,6	4,8	18,7	11,8
6....	C 705° C.	7,6	0,6	18,7	8,5

D'après les données ci-dessus, il est clair qu'il est possible de retirer le catalyseur de la zone de synthèse à un moment où le rapport du carbone à l'oxygène est tel, qu'après une traitement ultérieur suivant le présent procédé, on obtient le rapport désiré de carbone à l'oxygène dans le produit final que l'on envoie vers la zone de synthèse.

Exemple 2. — On a effectué diverses opérations en faisant varier la température à laquelle on a régénéré le catalyseur suivant le présent procédé. Dans chaque opération, le catalyseur initial présentait le même rapport de carbone à l'oxygène. On a mesuré le gaz dégagé ce qui indique la mesure de l'enlèvement du carbone aux températures

respectives. Les résultats de l'opération figurent sur le tableau suivant :

TEMPÉRATURE.	CM ³ DE GAZ DÉGAGÉ (aux conditions normales) PAR GRAMME de catalyseur.
315° C.....	0
371° C.....	5
427° C.....	10
482° C.....	25
538° C.....	40
593° C.....	60
649° C.....	110
705° C.....	175
760° C.....	210

Des données de l'exemple 1 et de l'exemple 2, il ressort qu'il est désirable d'avoir dans la zone de régénération une température comprise entre environ 593 et environ 760° C., de préférence, entre 705 et 760° C.

Au début de la réaction de synthèse, le catalyseur comporte un pourcentage en poids relativement élevé d'oxygène en comparaison du carbone. A mesure que progresse la réaction, le pourcentage (en poids) du carbone augmente. Selon une réalisation préférée de l'invention, on retire le catalyseur de la zone de synthèse lorsque le pourcentage en poids du carbone est de deux ou trois fois le pourcentage en poids de l'oxygène. C'est ainsi, qu'après la régénération, le carbone se trouve sensiblement réduit, ainsi que l'oxygène, ce qui permet de remettre le catalyseur réduit en circuit vers la zone de synthèse.

Il est entendu que le procédé peut être quelque peu modifié. Par exemple, on peut retirer le carbone du catalyseur de synthèse en oxydant d'abord dans une forte mesure le métal à l'air, à la vapeur, à l'oxygène ou à l'anhydride carbonique, puis en chauffant ce catalyseur préoxydé à une température d'environ 538° C. dans une atmosphère inerte. Le procédé est particulièrement applicable lorsqu'on se sert dans la réaction de synthèse d'un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque. Un catalyseur de cette nature comprend habituellement Fe₂O₃ et contient environ 1 1/2 % K₂O et environ 3 % Al₂O₃. La portée de l'invention pourra se comprendre plus facilement en se reportant au

dessin qui en représente des formes de réalisation. La fig. 1 représente une réalisation du procédé dans laquelle la quantité exacte d'oxygène est présente sur le catalyseur retiré de la zone de synthèse et introduit dans la zone de régénération. La figure 1 représente aussi une réalisation du procédé dans laquelle une zone d'oxydation partielle est insérée entre la zone de synthèse et la zone de régénération.

La figure 2 représente une réalisation du procédé dans laquelle l'oxygène qui est nécessaire est amené à la zone de régénération en retirant une partie du catalyseur de la zone de régénération, en l'oxydant au degré désiré dans une troisième zone et en renvoyant le catalyseur oxydé ou partiellement oxydé à ladite zone de régénération.

En se reportant particulièrement à la figure 1, on verra que le procédé est représenté par un schéma de circulation. Des détails bien connus, et non essentiels pour la description de l'invention ne sont pas représentés. Les gaz d'alimentation sont introduits dans la zone de synthèse 10 à l'aide de la conduite 1, tandis que les produits gazeux sont retirés par le haut, en passant par des appareils appropriés, à l'aide de la conduite 2. La température et la pression ainsi que les autres conditions de l'opération dans la zone 10 sont maintenues en vue d'obtenir la réaction désirée. Le catalyseur renfermant de l'oxygène est retiré de la zone 10 à l'aide de la conduite 3 et introduit dans la zone de régénération 20. Le catalyseur dans la zone 20 est soumis à une température élevée en présence d'un gaz inerte ajouté, dans des conditions propres à oxyder le carbone avec l'oxygène présent sur le catalyseur. Les produits gazeux sont enlevés par le haut de la zone 20 par la conduite 4 tandis que les gaz inertes sont ajoutés par la conduite 5. Le catalyseur dont on a retiré l'oxygène et le carbone est retiré de la zone 20 par la conduite 6 et réintroduit dans la zone de synthèse 10.

Dans certaines conditions, il peut être désirable d'augmenter la teneur en oxygène du catalyseur que l'on fait passer dans la zone de régénération 20. Si on le désire, le catalyseur est introduit dans la zone d'oxydation 30 par la conduite 7. On introduit de l'air ou un gaz oxydant approprié dans la zone

30 à l'aide de la conduite 8, tandis que les gaz produits sont retirés par la conduite 9. Le catalyseur à teneur d'oxygène augmentée est retiré de la zone 30 à l'aide de la conduite 11 introduit dans la zone de régénération 20 et traité comme il a été décrit plus haut.

En se reportant maintenant à la figure 2 60 dans laquelle les éléments semblables à ceux de la figure 1 sont désignés par les mêmes chiffres de référence, l'opération est la suivante :

La pénurie en teneur d'oxygène du catalyseur dans la zone 20 est compensée au degré désiré en retirant le catalyseur de la zone 20 par la conduite 21 et en l'introduisant dans la zone d'oxydation 30. De l'air ou un gaz oxydant approprié équivalent est introduit dans la zone 30 par la conduite 22, tandis que les produits gazeux sont retirés par la conduite 23. Le catalyseur auquel on a ajouté de l'oxygène dans la mesure désirée est retiré de la zone 30 par la conduite 24 et introduit dans la zone de régénération 20. Dans certaines conditions, il peut être désirable d'introduire le catalyseur frais à base d'oxyde de fer directement dans la zone de régénération 20 par la conduite 25 afin de fournir l'oxygène voulu. Par ce moyen, on peut éliminer le stade de réduction par l'hydrogène dans la préparation du catalyseur frais. D'autre part, le catalyseur frais à base de fer peut être introduit dans le système par la conduite 26 et la zone d'oxydation 30. Il doit être entendu que l'on peut utiliser n'importe quelles combinaisons désirées de ces procédés.

L'invention vise généralement un procédé dans lequel le catalyseur est retiré de la zone de synthèse et soumis à des températures élevées en présence d'un gaz inerte ajouté. Quand le catalyseur comporte un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque, la température préférée est de l'ordre de 595 à 760° C. D'autre part, quand un catalyseur aux cendres de pyrites est utilisé, que l'on peut activer avec du carbonate de potassium, du fluorure de potassium ou une substance similaire, la température préférée est de l'ordre de 482 à 593° C. Tant les réductions (hydrogénation) que l'oxydation-réduction (réaction thermique) sont pratiquées à une

température bien plus basse pour les cendres de pyrites que pour d'autres catalyseurs au fer, tel que le catalyseur de synthèse de l'ammoniaque. Ceci est probablement dû à la structure cristalline constitutive de la matière.

Une autre réalisation de l'invention consiste à chauffer un catalyseur de synthèse d'hydrocarbures au fer, lequel peut être frais ou usé, et qui renferme du carbone et de l'oxygène dans une atmosphère inerte, telle que de l'azote à des températures d'environ 482 à 594° C. Ceci provoque le retrait partiel ou presque complet du carbone et de l'oxygène suivant la quantité de chaque élément présent. Ce traitement préliminaire par la chaleur produit un catalyseur actif. Il se forme du carbone-carbure à la suite du chauffage et la quantité maximum de carbone-carbure est produite par chauffage à 598° C., pendant un intervalle de temps de 1 à 4 heures, de préférence, un intervalle de 1 1/2 à 2 heures. C'est ainsi que le chauffage du catalyseur à une température de l'ordre de 482 à 593° C. dans un stade initial pour obtenir une formation de carbure, et ensuite dans un stade subséquent pour traiter le catalyseur à la chaleur à des températures de l'ordre de 482 à 593° C., tombe dans le cadre de l'invention. On pourra comprendre facilement cette forme de réalisation de l'invention en se reportant aux exemples suivants qui l'expliquent.

Exemple 3. — Un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque renfermant 40,6 % d'oxygène et 0,5 à 0,7 % de K₂O fut chauffé à 598° C. dans de l'azote atmosphérique pendant les durées indiquées. On indique dans le tableau ci-dessous le pourcentage de carbure-carbone formé pendant les intervalles de temps respectifs :

INTERVALLE DE TEMPS.	% DE CARBONE-CARBURE.
Aucun chauffage.....	0,2 à 0,3
1/4 heure.....	0,8
1 heure.....	1,4
2 heures.....	1,7
3 heures.....	0,58
6 heures.....	0,58
24 heures.....	0,18

Exemple 4. — Un catalyseur à base de pyrites renfermant 26,1 % de carbone, 10,9 % d'oxygène et 0,9 % de K₂O fut chauffé à 593° C. dans une atmosphère d'azote avec les résultats suivants :

INTERVALLE DE TEMPS.	% DE CARBONE-CARBURE.
Aucun chauffage.....	1,45
1/2 heure.....	3,4
1 heure.....	3,3
1 1/2 heure.....	3,3
2 heures.....	1,3
14 heures.....	aucun.

Exemple 5. — On a chauffé à 482° C. un catalyseur de pyrites usé, semblable à celui décrit dans l'exemple 4, dans une atmosphère d'azote avec les résultats suivants :

INTERVALLE DE TEMPS.	% DE CARBONE-CARBURE.
Aucun chauffage.....	1,45
1/2 heure.....	1,2
1 heure.....	2,7
2 heures.....	1,54

Le procédé de la présente invention n'est pas limité par une théorie quelconque concernant la manière d'opérer.

RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse d'hydrocarbures dans lequel de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène réagissent dans une zone de synthèse pour former des constituants d'hydrocarbures renfermant plus d'un atome de carbone dans la molécule et dans lequel le carbone et l'oxygène s'accumulent sur le catalyseur, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On retire du catalyseur de la zone de synthèse et on le soumet à des températures élevées en présence d'un gaz inerte ajouté, de telle façon que le carbone soit oxydé par l'oxygène présent dans le catalyseur, et on remet ledit catalyseur en circuit dans la zone de synthèse;

2° Le catalyseur comporte un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque et la température maintenue dans la zone de régénération est de l'ordre d'environ 593 à 760° C.;

3° Dans un procédé comportant un catalyseur fluidifié à base de fer et dans lequel du carbone et de l'oxygène se forment sur le catalyseur, on retire du catalyseur de la zone de synthèse et on le fait passer dans une zone de régénération, en soumettant ce catalyseur dans la zone de régénération à des températures élevées en la présence d'un gaz inerte ajouté, provoquant ainsi l'oxydation du carbone sur le catalyseur par l'oxygène, on retire le catalyseur de ladite zone de régénération et on le remet en circuit dans la zone de synthèse;

4° Ladite atmosphère dans la zone de régénération est une atmosphère d'azote, le catalyseur est un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque et la température est de l'ordre de 593 à 760° C. environ;

5° On retire du catalyseur de ladite zone

de synthèse lorsque la concentration de carbone et d'oxygène a atteint un niveau pré-déterminé, on fait passer le catalyseur dans une zone de régénération, on soumet ledit catalyseur dans ladite zone de régénération à des températures élevées en la présence d'un gaz inerte ajouté, et on retire de ladite zone de régénération un catalyseur possédant la concentration désirée en carbone et en oxygène;

6° Ledit catalyseur retiré de ladite zone de régénération est remis en circuit dans ladite zone de synthèse;

7° Le catalyseur est oxydé par l'air.

Société dite:

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration:

SIMONNOZ, RINNY, BLUNDELL et POWY.

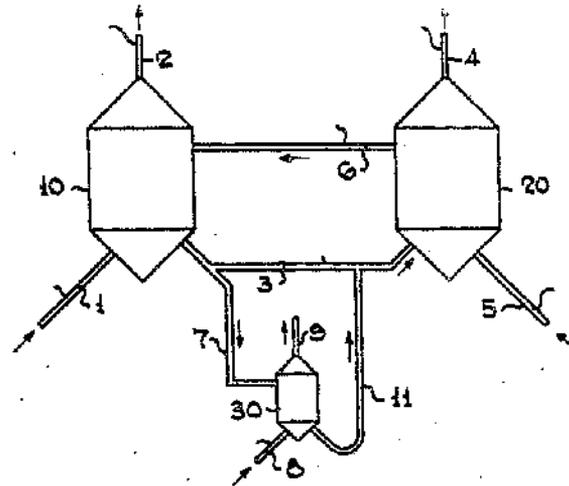


FIG.-1

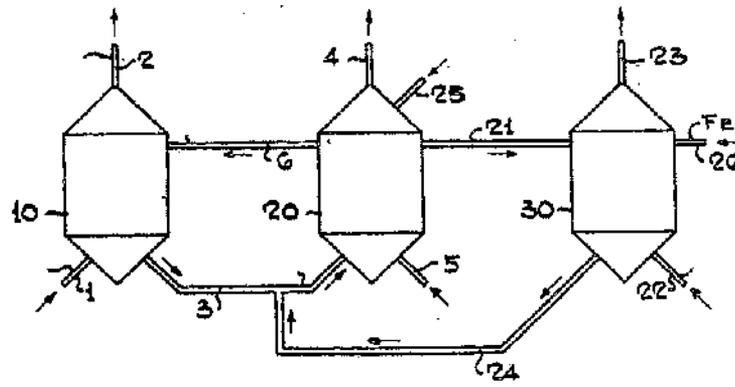


FIG.-2