

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 963.448

Synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 17 mars 1948, à 14^h 4^m, à Paris.

Délivré le 4 janvier 1950. — Publié le 10 juillet 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 juin 1947, au nom de M. Jack C. DART. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à des perfectionnements dans la réduction, par l'hydrogène, d'un oxyde de carbone, de préférence l'oxyde de carbone CO, afin de former
5 des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures normalement liquides, et des hydrocarbures oxygénés, dans un procédé catalytique utilisant une masse fluidifiée de catalyseur au fer pulvérisé et activé. Elle
10 est, en particulier, relative à la réalisation dudit procédé dans des conditions tendant à supprimer la désagrégation ou la fragmentation du catalyseur au fer, ou tout au moins à retarder une telle fragmentation,
15 afin de maintenir les dimensions particulières moyennes du catalyseur d'une façon telle qu'elle convienne à une bonne fluidification.

On entend par catalyseur « fluidifié », un
20 phénomène dans lequel le catalyseur pulvérisé se trouve, en présence d'un gaz ou d'une vapeur ascendante dans une zone confinée, sous forme d'une masse ou d'un lit dense, turbulent, bouillonnant.

25 Sur le dessin ci-joint, on a représenté schématiquement une forme de réalisation préférée de l'invention.

Il est bien connu dans la technique d'effectuer des réactions de synthèse en mettant

en contact de l'hydrogène et des oxydes de
30 carbone avec des catalyseurs dans des conditions diverses de température et de pression. Les catalyseurs utilisés sont généralement choisis parmi les métaux de groupe
du fer, comme par exemple le fer, le cobalt
35 et le nickel. On les utilise soit seuls, soit sur des supports appropriés, tels que le kieselguhr, la terre à diatomées, la pierre ponce, les gels synthétiques, la silice et
40 l'alumine. Des activants tels que les carbonates, les halogénures ou les oxydes de potassium, de chrome, de zinc, d'alumine, de magnésium et les métaux des terres
rares sont utilisés avec les métaux du groupe
45 du fer.

La vieille technique utilisait des opérations
45 du type à lits fixes ou stationnaires. Quand on essayait de pratiquer le procédé de synthèse en présence d'un lit fluidifié
d'un catalyseur au fer, on éprouvait des
50 difficultés du fait que les dépôts carbonés sur le catalyseur provoquaient la désagrégation de ce dernier à un point tel qu'il n'était plus fluidifié d'une manière satisfaisante. On
a trouvé que si la pression totale dans la
55 zone de réaction, et en conséquence, la pression partielle de l'hydrogène est relativement élevée, la tendance à la formation

de dépôts carbonés sur le catalyseur est réduite.

Les pressions totales maintenues dans la zone de réaction sont de l'ordre de plus de 24,6 kg/cm², de préférence au-dessus de 28 kg/cm². Si ces pressions sont utilisées conjointement avec une pression partielle élevée d'hydrogène, on obtient des rendements élevés en produits de grande sélectivité avec une fragmentation minimum du catalyseur, étant donné que la formation de carbone sur le catalyseur se trouve supprimée.

On savait qu'il était possible d'effectuer des réactions de synthèse sans perdre sensiblement l'activité du catalyseur et sans obtenir une formation sensible de carbone sur le catalyseur. Toutefois, en effectuant des opérations de cette nature, le rendement désiré de produits était peu élevé. D'autre part, si les conditions de l'opération étaient réglées pour obtenir de forts rendements et des sélectivités élevées, il se produisait des formations indésirables de carbone suivies par la désagrégation ou la fragmentation du catalyseur. On a consacré beaucoup de temps et d'efforts dans le but de résoudre ce problème particulier, c'est-à-dire, obtenir des sélectivités et des rendements élevés sans s'exposer à la formation de carbone et à la désagrégation du catalyseur.

Selon la présente invention, on réalise des conditions opératoires propres à obtenir des rendements et des sélectivités élevés et en même temps à réduire la fragmentation en fines de catalyseurs non fluidifiables par suite de la formation de carbone, en maintenant la pression totale dans la zone de réaction au-dessus de 24,6 kg/cm², et, de préférence, au-dessus de 28 à 35 kg/cm², et en même temps, une pression partielle élevée d'hydrogène. La pression totale maximum permise peut être de l'ordre de 70 kg/cm² à 84 kg/cm² et plus élevée. En général, toutefois, on préfère maintenir la pression maximum au-dessous d'environ 56 kg/cm².

Les conditions opératoires sont réglées afin de donner un rendement minimum de 190 cm³ de butane et de constituants à point d'ébullition plus élevé, ou un rendement minimum de 250 cm³ de propane et

de constituants à point d'ébullition plus élevé par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommés. On réalise des conditions opératoires préférées afin de donner un rendement minimum d'au moins 200 cm³ de butane et de constituants à point d'ébullition plus élevé par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommés.

En se servant de pressions critiques conjointement avec d'autres conditions opératoires propres à produire les rendements et les sélectivités élevés spécifiés, il doit être entendu que ces dernières conditions dépendent l'une de l'autre et que leur valeur réelle est fonction l'une de l'autre.

Toutefois, ces pressions critiques élevées sont, en général, utilisées et, dans des limites indiquées, la nature et la composition des gaz d'alimentation, la température de la réaction et les volumes des gaz d'alimentation par heure par kilogramme de catalyseur, sont réglés.

Si on veut obtenir des rendements et sélectivités d'au moins 190 cm³ de butane et de constituants à point d'ébullition plus élevé, il est essentiel que les températures de la réaction soient au-dessus de 300° C. environ, de préférence dans les limites de 343 à 385° C. Il est aussi désirable que les volumes des gaz d'alimentation (mesurés en mètres cubes aux conditions normales), par heure, par kilogramme de catalyseur exempt de carbone, soient compatibles avec l'activité du catalyseur afin de donner une conversion élevée de CO et de CO + H₂. En général, elle devra être supérieure à 0,31 et de préférence dans les limites de 0,62 à 12,5.

Le catalyseur utilisé peut être n'importe quel catalyseur de synthèse Fischer approprié, tel qu'au fer, au cobalt ou au nickel. Le catalyseur peut aussi consister en un catalyseur à base de fer quelconque, tel qu'un catalyseur de synthèse de l'ammoniac, un catalyseur aux cendres de pyrites, un oxyde de fer rouge réduit et similaires.

La composition des gaz d'alimentation frais introduits dans la zone de réaction est, de préférence, d'environ 1 mol d'oxyde de carbone par mol d'hydrogène lorsqu'on se sert d'un catalyseur du type au fer et 1 mol

d'oxyde de carbone par deux mols d'hydrogène lorsqu'on se sert d'un catalyseur au cobalt. Toutefois, lorsqu'on se sert d'un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque du type au fer (une magnétite de grande pureté fondue et activée avec une matière alcaline telle que CO^3K^2 et de l'alumine) il est préférable de se servir d'un mol d'oxyde de carbone contre 2 mols d'hydrogène.

10 *Exemple.* — Afin de démontrer l'effet d'une pression totale élevée et en particulier d'une pression partielle élevée d'hydrogène, on a pratiqué un certain nombre d'opérations en se servant d'un catalyseur de synthèse de l'ammoniaque du type au fer. La composition des gaz frais d'alimenta-

tion allant dans le système, et la composition des gaz d'alimentation totale allant à la zone de réaction, à la suite de la remise en circuit, donna les moyennes suivantes : 20

	GAZ VOL. %	
	ALIMENTATION fraîche.	VERS LA ZONE de réaction.
Hydrogène.....	59,9	39,4
Oxyde de carbone.....	29,1	14,1
Anhydride carbonique..	7,9	26,2
Azote.....	1,2	1,5
Gaz non saturés.....	"	3,0
Total des paraffines....	1,9	15,8

Les résultats des diverses opérations sont résumés comme suit :

ESSAI n°	SÉLECTIVITÉ		PRESSION TOTALE. Kg/cm ² .	PRESSION PARTIELLE hydrogène kg/cm ² . (Approx.)	TEMP. °C.	M ³ /Hr/kg.	AUGMENTATION DU CARBONE et désagrégation du catalyseur.
	C ⁴ + (1)	C ³ + (2)					
1.....	179	225	16,9	6,7	336	1,53	Oui.
2.....	207	243	22,7	11,0	348	4,81	Non.
3.....	220	261	28,4	11,3	357	6,25	Non.
4.....	180	214	16,5	6,6	341	2,34	Oui.
5.....	197	237	28,2	11,2	358	5,90	Non.
6.....	220	260	28,1	11,2	356	5,93	Non.
7.....	214	256	28,1	11,2	358	6,00	Non.
8.....	226	262	28,4	11,3	351	5,82	Non.
9.....	219	258	28,0	11,2	354	5,87	Non.

(1) C⁴ + = butane et hydrocarbures plus lourds.
 (2) C³ + = propane et hydrocarbures plus élevés.

Les données ci-dessus montrent l'effet d'une pression totale élevée et, en particulier, d'une pression partielle élevée d'hydrogène en retardant la formation de « carbone » et, par suite, la fragmentation du catalyseur. L'expression « carbone », bien entendu, s'applique aux dépôts qui se forment inévitablement dans le catalyseur ou sur celui-ci au cours du procédé, et qui consistent généralement en une matière dont une partie est soluble dans des solvants d'hydrocarbures et une partie insoluble ou « fixée ». Une partie du carbone peut affecter la forme de carbure de fer. Les données indiquent qu'une pression partielle élevée d'hydrogène, même à de hautes températures, et dans des conditions assez rigoureuses, contrarie la formation de

carbone, de sorte que la désagrégation du catalyseur s'en trouve retardée.

Des essais subséquents ont démontré qu'une bonne gamme de pression partielle d'hydrogène s'étendait de 10,5 à 19,3 kg/cm² absolu environ. Même lorsque la température était élevée (jusqu'à 371° C.) et que le rapport moléculaire d'hydrogène à l'oxyde de carbone dans l'alimentation totale était de 1,4 à 1,7 (conditions rigoureuses donnant de bons rendements en essence de qualité élevée, la formation de carbone fut contrariée, mais on a dû maintenir la pression partielle d'hydrogène dans la partie supérieure de la gamme ci-dessus. De bons rendements en produits désirés ont également été obtenus (dans les environs de 200 cm³ de C⁴ + hydrocarbures par

mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone aux conditions normales de température et de pression).

Bien que ces améliorations soient applicables à une opération du type à lit fixe (catalyseur sous forme de pilules ou granules disposé dans un récipient sous forme d'un lit stationnaire), l'invention est d'importance particulière dans une opération du type à lit fluidifié car, dans ce cas, il est désirable d'empêcher la désagrégation du catalyseur en des dimensions inaptes à la fluidification.

Les essais précédents ont été effectués dans une opération du type à lit fluidifié dans un appareil qui est représenté schématiquement sur le dessin annexé.

Sur le dessin, 1 représente une chambre de réaction comportant un tamis ou écran G. Elle renferme un lit de catalyseur C au fer pulvérisé fluidifié. Les réactifs gazeux entrent dans l'appareil de réaction par en bas, l'alimentation fraîche, par la conduite 2, la matière remise en circuit, par la conduite 3, et l'alimentation totale, par la ligne 4 comme représenté. La matière gazeuse passe en remontant à travers le tamis de distribution G dans le lit de catalyseur et la vitesse d'écoulement de la matière gazeuse est maintenue aux environs de 15 à 30 cm par seconde (vitesse « superficielle » c'est-à-dire en supposant qu'il n'y a pas de catalyseur dans l'appareil à réaction); il se forme alors une masse pulvérisée dense, turbulente dans du gaz ou de la vapeur. Ce lit fluidifié présente un niveau supérieur de phase dense en un point L dépendant de la vitesse du gaz et du nombre de kilogrammes de catalyseur au fer dans l'appareil de réaction. Au-dessus de L, il existe une suspension à phase diluée et, dans l'espace entre L et le dessus de l'appareil à réaction, la concentration en gaz du catalyseur décroît vivement en remontant, de sorte que la masse principale du catalyseur se sépare de la matière gazeuse dans l'appareil à réaction. Si on le désire, on peut placer des appareils de séparation des solides, tels que des séparateurs « cyclones », dans la partie supérieure de l'appareil à réaction et on peut y refouler la matière gazeuse, afin de retirer des quantités supplémentaires de catalyseur pul-

vérisé. Les vapeurs produites sont retirées par la conduite 6, refoulées à travers un ou plusieurs appareils de séparation des solides qui peut être un séparateur « cyclone », un précipitateur électrique, un filtre, etc., dans le but d'enlever le catalyseur encore entraîné. Le catalyseur ainsi séparé peut être renvoyé à l'appareil à réaction par la conduite 8. Le produit pratiquement débarassé du catalyseur est alors refroidi afin de condenser les matières normalement liquides dans le refroidisseur 10. Le produit refroidi passe par la conduite 11 dans un séparateur 12 duquel la matière normalement gazeuse est retirée par la conduite 13 et remise en circuit par la conduite 3, une partie de cette matière étant retirée, si on le désire, du système, par le conduit 14. Il peut être désirable d'enlever par lavage ou de toute autre manière le CO² avant de remettre en circuit cette matière gazeuse par la conduite 3. Le liquide produit, qui consiste en une phase aqueuse et une phase huileuse, est recueilli dans un récipient. On peut traiter ces phases pour récupérer de l'essence, du gazoil, les hydrocarbures oxygénés, suivant les procédés classiques qu'il est inutile de décrire ici.

En bref, cette invention a trait à un procédé pour réaliser un procédé de synthèse d'hydrocarbures au moyen d'un catalyseur fluidifié dans des conditions permettant d'obtenir de bons rendements des produits désirés et un ralentissement dans la désagrégation du catalyseur, bien qu'on se serve de températures élevées et que le rapport hydrogène-oxyde de carbone soit relativement bas, soit moins de 2 mols d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone.

Les techniciens pourront apporter à la présente invention de nombreuses variantes sans pour cela s'écarter de son esprit.

RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse d'hydrocarbures effectués en faisant réagir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans une zone de réaction en contact avec un lit fluidifié de catalyseur au fer pulvérisé, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On maintient une pression partielle d'hydrogène dans ladite zone de réaction au-dessus d'environ 10,5 kg/cm² absolue

5 au point où les réactifs entrent dans la zone de réaction, on maintient une température dans la zone de réaction au-dessus d'environ 315° C., on permet aux réactifs de demeurer en contact avec ledit catalyseur pendant un intervalle de temps suffisant pour effectuer la conversion désirée, et on récupère de ladite zone de réaction les produits désirés;

- 2° Le catalyseur contient un activant; 10
- 3° La pression totale dans la zone de réaction est maintenue au-dessus d'environ 24,6 kg/cm².

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.
Par procuration :
SIMONNOT, RINUY, BLUNDELL et PONT.

