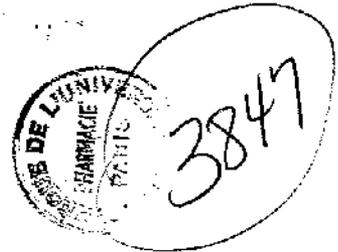


MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 964.635

**Régénérateur de catalyseurs.**

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

**Demandé le 13 avril 1948, à 14<sup>h</sup> 19<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 1<sup>er</sup> février 1950. — Publié le 21 août 1950.**

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 5 juin 1947, au nom de M. Alexis VOORHUIS Jr. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne la transformation catalytique des oxydes de carbone en présence d'hydrogène pour former des produits synthétiques précieux. Elle vise plus spécialement un procédé relatif à l'usage et au « reconditionnement » des catalyseurs finement divisés qui présentent une activité et une sélectivité élevées pour la formation d'hydrocarbures normalement liquides, par transformation catalytique de l'oxyde de carbone en présence de l'hydrogène, selon la technique dite des solides fluides.

On connaît déjà la production d'hydrocarbures liquides en partant de mélanges de gaz qui contiennent des proportions variables d'oxyde de carbone et d'hydrogène, et de nombreux catalyseurs contenant ordinairement un métal du groupe fer, ont été décrits comme spécifiquement actifs pour provoquer les réactions désirées dans certains modes opératoires préférés. Par exemple, le cobalt déposé sur un support inerte est utilisé quand des pressions relativement basses (de la pression atmosphérique à 5 atmosphères) et des basses températures (190 à 218 degrés environ) sont mises en œuvre dans la fabrication d'un hydrocarbure sensiblement saturé, tandis que, à des températures plus hautes (232-398 degrés) et à des pressions plus élevées (environ 5-25 atmosphères) qui sont requises pour la fabrication des produits

antidétonants non-saturés et à chaînes ramifiées, les catalyseurs du type fer sont mieux appropriés.

Dans les deux cas, la réaction est fortement exothermique et l'efficacité du catalyseur diminue régulièrement au cours de la réaction, principalement du fait du dépôt sur ce dernier des produits de transformation non-volatils, tels que le carbone, la paraffine et autres.

Le caractère extrêmement exothermique et la sensibilité aux hautes températures de la réaction de synthèse ainsi que la perte d'activité relativement rapide du catalyseur, ont conduit, dans ces dernières années, à l'application de la technique dite des solides fluides dans laquelle le gaz de synthèse est mis en contact avec une couche turbulente de catalyseur finement divisé et fluidifié par les réactifs gazeux et les produits. Cette technique permet un remplacement continu du catalyseur et améliore considérablement le réglage de la température et de la répartition de la chaleur.

Toutefois, l'adaptation de la synthèse des hydrocarbures à la technique des solides fluides a rencontré de sérieuses difficultés, particulièrement en ce qui concerne les dépôts sur le catalyseur et leurs effets préjudiciables sur les caractéristiques de la fluidification et sur la résistance mécanique du catalyseur.

Comme mentionné ci-dessus, une des plus importantes modifications de la synthèse des hydrocarbures exige l'usage des catalyseurs du type fer. Ces catalyseurs sont les représentants marquants d'un groupe de catalyseurs qui combinent une grande activité en ce qui concerne la synthèse et une grande sélectivité à l'égard des produits normalement liquides, avec une forte tendance à carboniser pendant la réaction de synthèse, c'est-à-dire à retenir du carbone fixe ou des dépôts du genre coke qui ne peuvent pas être facilement enlevés par les procédés usuels de régénération des catalyseurs de synthèse, tels que l'extraction, la réduction, le traitement à la vapeur et autres.

Ces dépôts de carbone, lorsqu'on leur permet de s'accumuler, affaiblissent la structure du catalyseur, probablement par suite de la formation de carbures qui produisent une désintégration rapide du catalyseur, particulièrement dans la technique des solides fluides. La réduction de la densité vraie du catalyseur produite par sa teneur élevée en carbone à faible densité, en même temps que la désintégration rapide des particules de catalyseur, provoque l'expansion de la couche fluidifiée de catalyseur et réduit par suite sa concentration pour donner finalement lieu à une perte de la couche parce qu'il devient impossible de maintenir le catalyseur en phase dense dans des conditions de fluidification autrement analogues. Avec ces changements dans les caractéristiques de la couche fluide, le transfert de la chaleur à travers la couche décroît d'une façon marquée en favorisant la carbonisation ultérieure et en accélérant la détérioration des caractéristiques de fluidité de la couche.

Antérieurement à la présente invention, on a proposé de réduire la teneur en carbone des catalyseurs de ce type en retirant de l'appareil de réaction de synthèse la matière carbonisée et en la soumettant à l'action de l'hydrogène, à des températures de 482 à 537 degrés environ qui sont sensiblement au-dessus des températures usuelles de synthèse, de 187 à 371 degrés. Ce mode opératoire comprend une hydrogénation destructive des dépôts carbonés sur le catalyseur, en formant des produits volatils qui sont évacués pendant le traitement. Simultanément,

le traitement par l'hydrogène réactive le catalyseur lui-même. Toutefois, de la chaleur doit être fournie au catalyseur à décarboniser pour élever sa température au-dessus de celle de la réaction de synthèse jusqu'à la valeur efficace de décarbonisation par l'hydrogène. A cette fin, on a proposé, soit de fournir de la chaleur indirecte par les parois de la conduite de transfert du catalyseur ou par les parois de l'enceinte à réaction de décarbonisation, soit de produire de la chaleur dans cette enceinte sous forme de chaleur provenant d'une réaction exothermique à combustion limitée grâce à un gaz contenant de l'oxygène libre. Le premier procédé augmente considérablement le prix de l'installation et de l'opération, tandis que le second est difficile à régler si l'on veut éviter une oxydation préjudiciable du catalyseur.

La présente invention remédie aux difficultés précitées et donne lieu à divers avantages supplémentaires. Ces avantages, la nature de l'invention et ses formes de mise en œuvre sont exposés dans la description ci-après en se référant au dessin annexé qui représente un schéma d'une installation de synthèse selon l'invention.

Conformément à l'invention, le catalyseur carbonisé dans la synthèse des hydrocarbures, en partant de CO et de H<sub>2</sub>, est retiré de l'enceinte à réaction de synthèse, sensiblement à la température de synthèse, et il est décarbonisé par contact avec de l'hydrogène à une température de décarbonisation plus élevée, dans un stade de décarbonisation distinct, la chaleur requise pour produire cette température plus élevée étant fournie par addition, dans le stade de décarbonisation, d'oxyde de carbone en quantités justes suffisantes pour dégager la chaleur nécessaire par une réaction de synthèse limitée avec l'hydrogène présent dans la zone de décarbonisation. De cette manière, toute quantité désirée de chaleur peut être produite et la température peut être facilement et rapidement réglée, à très peu de degrés près, dans le stade de décarbonisation, en principe adiabatique, en réglant simplement l'alimentation en oxyde de carbone, sans avoir besoin d'une installation de chauffage supplémentaire et sans craindre des réactions d'oxydation préjudiciables.

Bien qu'on puisse utiliser en quantité réglée de l'oxyde de carbone d'une origine quelconque, il est préférable d'ajouter des proportions convenables du gaz d'alimentation de synthèse à l'hydrogène introduit dans le stade de décarbonisation. De cette manière, la production d'oxyde de carbone sensiblement pur, qui est relativement compliquée et coûteuse, devient superflue et il n'est besoin que d'une production d'hydrogène sensiblement pur qui peut être réalisée par les divers procédés usuels peu coûteux, tels que le procédé bien connu à la vapeur d'eau et au fer, la transformation de gaz à l'eau par extraction du CO, et autres.

Dans beaucoup de cas, la fabrication séparée d'hydrogène sensiblement pur, peut être supprimée et l'hydrogène contenu dans les gaz de queue du stade de synthèse peut être utilisé aux fins de l'invention. Ce mode opératoire simplifié peut être utilisé toutes les fois que la réaction de synthèse est conduite à des taux relativement élevés de conversion de CO, de 98 % ou plus, et par exemple, en produisant un gaz de queue de concentration en hydrogène relativement forte et de concentration en CO relativement basse. Il peut être utile de dégarrasser les gaz de queue du CO<sup>2</sup> et des hydrocarbures gazeux, en particulier des gaz oléfiniques tels que l'éthylène et le propylène, avant le passage de ces gaz de queue au stade de décarbonisation, afin d'éviter une réaction secondaire nuisible telle que l'oxydation du carbone, ou la formation de carbone par cracking ou les deux.

Le catalyseur, partiellement ou totalement décarbonisé, peut être renvoyé au stade de synthèse. Le procédé peut être mis en œuvre par intermittences ou de façon continue en ce qui concerne le cycle de synthèse et le stade de décarbonisation. En particulier, lorsqu'on opère en continu, la concentration en carbone dans l'enceinte de réaction de synthèse peut être maintenue sensiblement constante, à toute valeur faible désirée.

Les quantités d'hydrogène et de CO exigées pour une décarbonisation efficace selon l'invention peuvent varier entre

des limites éloignées qui dépendent principalement des quantités de catalyseur à décarboniser, du degré de décarbonisation désiré, de la différence entre les températures dans l'enceinte de synthèse et dans celle de décarbonisation, du calorifugage de cette dernière et de la conduite de transfert de catalyseur de la première à la seconde enceinte. On peut dire qu'il suffit en général d'environ 0,280 m<sup>3</sup> à 1,4 m<sup>3</sup> de H<sup>2</sup> et d'environ 0,028 à 0,14 m<sup>3</sup> de CO pour extraire environ 0,05 à 0,2 kgs de carbone par kilogramme de catalyseur, à des températures de synthèse de 287 à 398° environ, et à des températures de décarbonisation de 482 à 650° environ, en supposant l'isolement thermique comme à l'ordinaire.

Le procédé selon l'invention donne lieu à de plus grands avantages lorsqu'il est appliqué aux procédés de synthèse qui utilisent des masses de catalyseur mobiles, et, en particulier, fluidifiées, qui peuvent être mises en circulation continue d'une enceinte de synthèse à une enceinte de décarbonisation distincte, et inversement, et qui est une tendance extrême à se désintégrer par suite de la carbonisation. Toutefois, d'une manière générale, l'invention est aussi applicable, avec un certain avantage, au mode opératoire à couche fixe dans lequel le catalyseur peut être soumis, dans la même enceinte, à des cycles alternés de synthèse et de décarbonisation, comme les techniciens peuvent le comprendre immédiatement.

Les buts et la nature générale de l'invention ayant été exposés, on décrira maintenant plus en détail un exemple d'une installation propre à sa mise en œuvre représentée schématiquement sur le dessin annexé.

Cette installation comprend une chambre de synthèse et une chambre de décarbonisation adiabatique dont les fonctions et la coopération seront expliquées dans le cas de la décarbonisation d'un catalyseur au fer. Bien entendu, d'autres catalyseurs fortement sensibles à la carbonisation peuvent être traités d'une manière analogue.

En fonctionnement la chambre de syn-

thèse 10 contient un catalyseur au fer finement divisé tel que des cendres de pyrites de fer réduites et activées par environ 1,5 % de carbonate de potassium. On peut évidemment utiliser d'autres catalyseurs usuels au fer d'une activité et d'une sélectivité suffisantes à l'égard des produits liquides. Le catalyseur peut présenter une dimension de particules telle qu'il passe dans un tamis d'environ 40-160 trous par cm linéaire, ou moins, et, de préférence, le plus souvent de 80-160 trous.

Un mélange de gaz de synthèse fourni par toute source appropriée, et dont le rapport  $H^2/CO$  peut varier entre les limites approximatives de 0,5 à 3/1, est amené, à la pression de synthèse d'environ 5-50 et, de préférence, 10-30 atmosphères, par la conduite 1, et pénètre dans la chambre 10 par un dispositif distributeur, tel qu'une grille 3, à une vitesse superficielle réglée entre les limites de 0,09 à 3 mètres par seconde et, de préférence, de 0,15 à 0,90 mètres par seconde, de façon à maintenir le catalyseur à l'état de masse dense turbulente, fluidifiée, ayant un niveau supérieur L 10 bien défini. La hauteur de ce niveau est essentiellement fonction de la quantité de catalyseur, de son poids spécifique, et de la viscosité et de la vitesse des gaz de synthèse. Le catalyseur fluidifié dans la zone située au-dessous du niveau L 10 peut avoir un poids spécifique de 242 à 2320 grammes par mètre cube, tandis que ce même poids spécifique, au-dessus du niveau L 10, peut s'abaisser à 0,8 grammes par m<sup>3</sup>. Toutes les particules de catalyseur qui restent suspendues dans les produits de réaction à l'état de gaz et de vapeurs et les gaz de synthèse qui n'ont pas encore réagi et qui sont entraînés au-dessus de niveau L 10, peuvent être séparées dans un séparateur usuel pour mélanges gaz-solides, tel qu'un filtre ou un séparateur centrifuge ou électrique 12, et renvoyées par la conduite 14 à la masse de catalyseur, au-dessous du niveau L 10.

Par suite des excellentes caractéristiques de transfert de la chaleur de la masse de catalyseur fluidifiée dans la chambre 10, la température de réaction peut être facile-

ment maintenue constante à quelques degrés près à la valeur désirée qui, pour le catalyseur envisagé ici, se tient entre les limites approximatives de 260-426° et, de préférence, entre 287-371°. La chaleur en surplus de la réaction exothermique peut être évacuée et la chaleur nécessaire au démarrage du procédé peut être fournie par tous moyens usuels de transfert de chaleur (non représentés).

Les gaz et les vapeurs de la réaction, sensiblement débarrassés des fines particules du catalyseur entraînées, sortent du séparateur 12 par la conduite 16 et vont dans un système récupérateur usuel 18 qui peut comporter des dispositifs pour extraire le  $CO^2$  et pour absorber les gaz d'hydrocarbures. Le produit liquide est recueilli par la conduite 20. Le gaz de queue quitte le système 18 par la conduite 22 pour être soit rejeté, soit utilisé dans le procédé comme il sera expliqué plus loin.

Afin d'empêcher dans la chambre une carbonisation excessive et la désintégration qui en résulte pour le catalyseur, et pour permettre de maintenir les conditions favorables de fluidification et de réaction précisées ci-dessus, la présente invention vise le traitement ci-après du catalyseur. Lorsque la carbonisation du catalyseur a atteint le plus haut degré qui puisse être toléré sans une désintégration excessive des particules, c'est-à-dire une teneur en carbone de 10 à 30 % en poids environ, le catalyseur fluidifié est extrait de la chambre 10 en un point au-dessus de la grille 3, par la conduite 24, et il passe par gravité dans la chambre de décarbonisation 30. La conduite 24 peut être agrée par un ou plusieurs robinets 26 pour y faciliter l'écoulement du catalyseur fluidifié.

Un mélange d'hydrogène et d'une petite proportion d'oxyde de carbone est amené à la partie inférieure de la chambre 30 par une conduite d'alimentation de gaz 32. Le mélange de gaz dans la conduite 32 peut être préchauffé par tous moyens usuels, de préférence par échange de chaleur avec les vapeurs et les gaz chauds de la réaction de synthèse ou les gaz chauds qui sortent de la chambre 30, ou à la fois avec ces gaz et vapeurs, et porté à toute tempéra-

ture désirée dans la gamme approximative de 315-648°. Les quantités absolues et relatives d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le mélange de gaz sont réglées de façon qu'une proportion sensible de carbone soit retirée du catalyseur pendant son séjour dans la chambre 30 et qu'il y ait, entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène, dans la chambre 30, une réaction suffisante pour fournir la chaleur requise par la décarbonisation. Si l'on désire réduire la teneur en carbone du catalyseur entre 20 à 5 %, la chambre 30 peut être établie pour une durée de séjour du catalyseur d'environ 5 à 100 minutes, et environ 0,620 à 3 m<sup>3</sup> d'oxygène et environ 0,062 à 0,310 m<sup>3</sup> d'oxyde de carbone, préchauffée à une température d'environ 315°, peuvent être amenés par kilogramme de catalyseur et amenés, par la conduite 32, dans la chambre 30 pour maintenir une température de réaction d'environ 537-591°.

Bien que la chambre 30 soit de préférence sensiblement plus petite que la chambre 10, son fonctionnement peut être conduit d'une manière généralement similaire à celui décrit à propos de la chambre 10. C'est-à-dire que le mélange de gaz de la conduite 32 peut entrer, à la partie inférieure de la chambre 30, par la grille 34, à une vitesse superficielle d'environ 0,90 à 3 mètres par seconde pour convertir le catalyseur dans la chambre 30 en une masse fluidifiée dense et fortement turbulente, similaire à celle contenue dans la chambre 10, avec un niveau supérieur L. 30 bien défini. Les produits gazeux de la décarbonisation et l'hydrogène qui n'a pas réagi et contenant en suspension de petites quantités de fines particules de catalyseurs sortent à la partie supérieure, passent dans un séparateur solides-gaz usuel 36 et sont évacués par la conduite 38, de préférence après échange de chaleur avec les gaz de décarbonisation amenés. Les fines particules de catalyseur dans le séparateur 36 peuvent être renvoyées dans la masse de catalyseur au-dessous du niveau L. 30 ou extraites du système par la conduite 40.

Comme indiqué précédemment, l'hydro-

gène et/ou le CO peuvent être produits séparément à l'état sensiblement pur et introduits dans le système respectivement par les conduites 41 et 43. Cependant selon une des formes de mise en œuvre préférées de l'invention, l'oxyde de carbone est amené sous forme de gaz de synthèse, en partant de la conduite 1, par la conduite 42, en proportions propres à établir la concentration désirée en oxyde de carbone dans la chambre 30. Si la chambre de synthèse 10 fonctionne avec un taux d'oxyde de carbone assez élevé pour produire un gaz de queue de synthèse sensiblement exempt d'oxyde de carbone, ce gaz de queue, de préférence après extraction de l'anhydride carbonique et des gaz oléfiniques dans le système récupérateur 18, peut être dérivé de la conduite 22 et envoyé par les conduites 44 et 41, à la chambre 30 pour fournir l'hydrogène nécessaire dans cette chambre. Les conditions de la réaction de synthèse propres à cette conversion élevée de l'oxyde de carbone comprennent des températures de l'ordre de 315 à 398°, des pressions de 17 à 53 kilogs par cm<sup>2</sup>, des débits d'alimentation de 0,3 à 6 m<sup>3</sup> de H<sup>2</sup> + CO frais, par heure et par kilogramme de catalyseur, et un catalyseur au fer contenant usuellement un activateur dans la proportion de 0,3 à 5 % du catalyseur.

Le catalyseur décarbonisé sort de la chambre 30, de préférence à la pression pseudo-hydrostatique de la masse du catalyseur dans cette chambre, par la conduite 46 qui peut avoir la forme d'une conduite de descente usuelle aérée au moyen d'un ou plusieurs robinets 50, par un gaz fluidifiant approprié tel que le gaz de synthèse, les gaz de décarbonisation usés et autres. Le même genre de gaz fluidifiant peut être utilisé pour aérer la conduite 24 par le robinet 26. Le catalyseur décarbonisé provenant de la conduite 46, est de préférence, envoyé à la conduite d'alimentation en gaz de synthèse 1 dans laquelle il forme une suspension solide dans gaz. Cette suspension diluée passe, sous l'action des pressions combinées de la conduite 46 et de la conduite de gaz de synthèse 1, à la partie inférieure de la chambre 10, comme décrit

ci-dessus. Bien entendu, la pression à la partie inférieure de la conduite 46 doit être au moins égale à celle qui règne dans la conduite d'alimentation de gaz 1, afin de permettre cet écoulement des solides.

Lorsqu'on opère de la manière décrite ci-dessus, la concentration en carbone du catalyseur dans la chambre de réaction 10 peut être maintenue à des taux bas d'environ 5-20 %, qui ne conduisent pas à une désintégration excessive du catalyseur, en faisant continuellement circuler environ 1,600 à 80.000 kilogrammes de catalyseur entre la chambre de réaction 10 et la chambre 30, par million de mètres cubes de gaz de synthèse en contact avec un catalyseur dans la chambre de réaction 10.

Le système représenté sur le dessin se prête à des modifications diverses. Au lieu de faire circuler le catalyseur carbonisé de la chambre 10 à la chambre 30 par gravité, on peut le déplacer par la pression pseudo-hydrostatique de la masse du catalyseur dans la chambre 10 en suspension dans les gaz qui s'écoulent par la conduite 32, et on peut l'envoyer sous forme de suspension diluée solide dans gaz, à la partie inférieure de la chambre 30, sensiblement comme décrit à propos de la conduite 46 et de la conduite d'alimentation de gaz 1. Dans ce cas, la chambre 30 peut être agencée de façon à permettre une recirculation du catalyseur décarbonisé à la chambre de réaction 10 par gravité, en principe comme on l'a indiqué à propos de la conduite 24. D'autres moyens courants de déplacement des solides fluidifiés, tels que des transporteurs mécaniques, des trémies alimentées sous pression et autres peuvent être utilisés à la place des conduites de circulation de solides 24 et 46. Les pertes de catalyseur sous la forme de fines particules évacuées par la conduite 40 peuvent être compensées en introduisant continuellement, ou par intermittences, du catalyseur frais dans la chambre 10, par la conduite 52. Si on le désire, le catalyseur dans la conduite 46 peut être refroidi par un réfrigérateur 54 et ramené à toute température qui ne puisse pas gêner l'entretien de la température de réaction convenable dans la chambre 10. Ces changements

et tous autres peuvent être faits dans les détails décrits dans ce qui précède sans sortir du cadre de l'invention et sans en amoindrir les avantages.

#### RÉSUMÉ.

Perfectionnements à la synthèse de produits précieux par transformation d'un gaz de synthèse contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur favorisant cette transformation et ayant une forte tendance à la carbonisation, caractérisés par les points ci-après, séparément ou en combinaisons :

1. On met en contact le catalyseur carbonisé avec de l'hydrogène en quantités et à une température suffisamment grandes pour réagir sur le carbone du catalyseur et en permettre l'évacuation d'une partie sensible sous la forme de produits volatils, et en présence d'une quantité suffisante de CO pour donner avec l'hydrogène une réaction exothermique juste suffisante pour maintenir ladite température.

2. Le catalyseur est du type catalyseur de synthèse au fer.

3. La synthèse et la décarbonisation du catalyseur sont effectuées dans des chambres distinctes, le catalyseur circulant de l'une à l'autre dans les deux sens, alternativement.

4. Le catalyseur est maintenu, tant dans la chambre de synthèse que dans la chambre de décarbonisation, sous forme de masses denses turbulentes de solides finement divisés, fluidifiés par un écoulement de gaz ascendant.

5. La température de décarbonisation est sensiblement plus élevée que la température de synthèse.

6. La circulation du catalyseur entre les chambres de synthèse et de décarbonisation a lieu sensiblement à la température de synthèse.

7. Le CO qui produit avec l'hydrogène la réaction exothermique utilisée dans la décarbonisation est prélevé en forte proportion dans le mélange gazeux de synthèse.

8. La synthèse est réglée de façon que les gaz de queue provenant de cette synthèse soient, après l'extraction du produit

précieux, sensiblement exempts d'oxyde de carbone et ce gaz de queue est utilisé pour fournir l'hydrogène nécessaire à la décarburisation.

9. La synthèse est réglée de façon qu'une proportion d'au moins 98% de la teneur en CO du gaz de synthèse soit consommée dans la synthèse. 5

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINUT, BLENDALL et PONT.

