

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

# BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 964.636



## Synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 13 avril 1948, à 14<sup>h</sup> 20<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 30 juin 1947.  
au nom de M. Jack C. DART. — Déclaration du déposant.)

5 La présente invention a trait à des perfectionnements apportés à la synthèse des hydrocarbures, le cas échéant oxygénés, à partir d'un mélange gazeux contenant de l'oxyde  
10 de carbone et de l'hydrogène. En particulier, les présents perfectionnements concernant un dispositif de refroidissement servant à régler les températures qui interviennent dans la réaction éminemment exothermique au cours de laquelle l'oxyde de carbone est réduit par un gaz contenant de l'hydrogène.

15 La synthèse des hydrocarbures, en particulier de ceux qui sont normalement liquides tels que l'essence minérale, présente depuis quelques années un nouvel intérêt très important dans l'industrie de pétrole parce qu'il est à prévoir que les  
20 réserves de pétrole brut de nombreux pays seront épuisées dans un avenir plus ou moins proche. En raison de cette situation, l'industrie s'est tournée vers d'autres sources possibles d'essence minérale susceptibles de compenser l'appauvrissement des  
25 sources actuelles pour satisfaire aux besoins en essence. De nombreux technologistes ont émis l'opinion que les réserves en gaz naturel sont si importantes que s'il existait un moyen pratiquement réalisable de convertir ce gaz en essence et en

autres hydrocarbures normalement liquides, le souci que fait naître la perspective de l'épuisement des ressources en pétrole brut, serait considérablement atténué. A l'heure actuelle, par conséquent, des recherches  
35 sont effectuées dans l'industrie qui tendent à produire de l'essence à partir d'un gaz naturel utilisé comme matière première, avec le fervent espoir que le prix de revient de l'essence ainsi fabriquée soit comparable  
40 à celui de l'essence obtenue à partir des huiles de pétrole brutes. Bien entendu, il existe, indépendamment du gaz naturel, d'autres matières faisant actuellement l'objet de recherches. Par exemple, la possibilité  
45 de gazéifier certains des charbons bitumineux et de second choix pour en obtenir des mélanges contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène destinés à constituer la matière d'alimentation dans une opération  
50 de synthèse des hydrocarbures fait en même temps l'objet de recherches et d'études. En général, par conséquent, le maintien à son niveau actuel de l'énorme quantité d'essence minérale qui sera exigée  
55 dans les années à venir pose un véritable problème auquel les spécialistes de l'industrie pétrolière apportent certainement une grande attention à l'heure actuelle.

La présente invention concerne des per- 60

fections apportés au procédé de synthèse lui-même, et non pas particulièrement à la façon dont on obtient le gaz de synthèse, c'est-à-dire le mélange gazeux à base d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui est admis à la zone de réaction, dans laquelle s'effectue la synthèse de l'hydrocarbure, l'invention étant ainsi limitée à cette phase particulière du problème général.

Antérieurement à la présente invention, divers hydrocarbures, entre autres des hydrocarbures normalement liquides, ont été obtenus par synthèse. La première opération industrielle dans laquelle des hydrocarbures, entre autres de l'essence minérale, ont été synthétisés par la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, a été celle dite du « procédé Fischer-Tropsch ». Selon des publications antérieures, ce procédé était réalisé en présence d'un catalyseur, dont le constituant actif est le cobalt, dans un récipient, ou réacteur, contenant une ou plusieurs couches stationnaires de catalyseurs. Par la suite, d'autres chercheurs ont découvert que le fer, de préférence activé par une quantité relativement faible d'une substance telle que le fluorure de sodium, le carbonate de sodium, etc. est aussi un catalyseur actif dans la synthèse des hydrocarbures. Plus tard encore, la technique dite des « catalyseurs fluides », qui utilise le fer comme catalyseur, a été appliquée dans la synthèse des hydrocarbures par la réduction de l'oxyde de carbone, le catalyseur étant du fer accéléré. A l'heure actuelle, il semble que le fer soit un catalyseur plus satisfaisant que le cobalt, principalement parce que la fraction d'essence qu'on obtient par le procédé basé sur l'application du fer est très nettement supérieure, en ce qui concerne son pouvoir anti-détonant, que celle obtenue dans le procédé plus ancien qui utilisait le catalyseur au cobalt.

Dans le craquage catalytique des huiles hydrocarbures, la technique des catalyseurs fluides a donné de très bons résultats. Ceci est dû à de nombreux avantages de cette technique, parmi lesquels on mentionnera le fait que le lit ou couche fluide de catalyseur peut être maintenu à un

état thermique sensiblement homogène comme résultat de l'action de brassage parfaite à laquelle sont soumises les particules agitées dans le lit fluidifié, l'économie qu'entraîne la continuité de l'opération, la possibilité de maintenir l'activité du catalyseur à un niveau élevé en retirant du catalyseur au fur et à mesure des besoins, en régénérant ce catalyseur et en ramenant le catalyseur régénéré à la zone de réaction, etc.

En dépit de l'expérience industrielle acquise comme résultat du développement du craquage effectué à l'aide de catalyseurs fluides, l'application de ce principe aux réactions de synthèse des hydrocarbures a donné lieu à des difficultés diverses. Ceci est évidemment facile à expliquer par le fait que le craquage d'une huile est un procédé chimique qui est très différent de la synthèse d'un hydrocarbure à partir des intermédiaires, oxyde de carbone et hydrogène, de sorte qu'il n'est pas surprenant que chacun de ses procédés pose ses problèmes particuliers. Alors que le craquage du gas-oil en vue de la formation d'une essence craquée constitue une réaction endothermique, la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène est éminemment exothermique. C'est pourquoi l'adaptation de la technique des catalyseurs fluides à la synthèse des hydrocarbures s'est heurtée dès le début à un nouveau problème, celui du réglage des températures.

La solution de ce problème ne réside pas dans la simple disposition de serpentins réfrigérants, soit à l'intérieur du réacteur, soit autour dudit réacteur, en relation d'échange de chaleur avec lui. Dans une telle disposition, la chaleur cédée par le lit fluidifié, par unité de surface de refroidissement, est directement proportionnelle à la différence de température existant entre le lit de catalyseur et l'agent réfrigérant et au coefficient général de transmission de chaleur entre le lit de catalyseur et l'agent réfrigérant. Pour conserver la surface de transmission de chaleur du lit aux serpentins réfrigérants, par unité de surface, soit effectuée au taux maximum et qu'il existe une différence de température aussi élevée que possible entre

le lit de catalyseur et l'agent réfrigérant. On a toutefois constaté que lorsque la température de l'agent réfrigérant est maintenue entre environ 260° et 288°, ou au dessous de cette échelle, le coefficient de transmission de chaleur se trouve notablement réduit, ce qui diminue évidemment le taux de transmission de la chaleur par unité de surface de refroidissement. Ceci est valable lorsqu'il est fait usage d'un catalyseur pulvérulent à base de fer, qu'on opère sous des pressions de l'ordre de 21 et 35 kg/cm<sup>2</sup> (conditions de pressions les plus défavorables dans la plupart des cas) et que le lit de catalyseur est à une température comprise entre 301° et 399°. Comme on le verra ci-après plus en détail, les expériences démontrent qu'il existe, pour l'agent réfrigérant qui circule, une échelle de températures critique qui doit être observée si l'on veut assurer une transmission de chaleur aussi efficace que possible, et ceci constitue la caractéristique essentielle des présents perfectionnements apportés à la synthèse des hydrocarbures.

La présente invention vise, par conséquent, les buts suivants :

Régler la température d'un lit fluidifié de catalyseur pendant l'opération de synthèse des hydrocarbures, plus efficacement que jusqu'à ce jour;

Uniformiser la température d'un lit fluide de catalyseur à base de fer pendant la synthèse des hydrocarbures en réglant le taux de transfert de chaleur, par unité de surface, du lit de catalyseur à une surface réfrigérante qui est en relation d'échange de chaleur avec ce lit;

Maintenir un lit fluidifié de catalyseur à base de fer, servant à la réaction de synthèse, à une température sensiblement constante en tous ses points avec l'aide d'une surface de refroidissement d'étendue réduite en relation d'échange de chaleur avec le lit de catalyseur fluidifié.

Ces buts et autres buts de l'invention seront mis en évidence au cours de la description détaillée qui en sera donnée ci-après en se référant au dessin annexé qui est un schéma de circulation représentant une installation de synthèse des hydrocarbures dans laquelle il est fait usage

d'un catalyseur fluide, le dessin étant une vue partie schématique et partie en coupe verticale.

La chambre de réaction ou « réacteur » 1 comporte une portion principale ou corps cylindrique et une portion de base conique. Dans la portion inférieure du corps cylindrique est disposé un tamis, grille ou organe perforé 2. Le réacteur 1 renferme, en outre, un faisceau de tubes réfrigérants 3 qui se termine par des collecteurs 4 et 5 et dans lesquels circule un agent réfrigérant fluide. De plus, le réacteur 1 est pourvu d'une chemise 6 qui entoure la majeure partie du corps cylindrique, comme représenté, et dans laquelle circule un fluide réfrigérant.

Dans la mise en pratique du procédé, le mélange de gaz frais, constituant la matière d'alimentation, pénètre dans le système par un tuyau 7. Ce mélange contient de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, mais peut aussi contenir un peu d'anhydride carbonique et un peu d'eau, ainsi que d'autres éléments inertes qui sont normalement présents dans le gaz de synthèse. Ce mélange est comprimé par une pompe 8, puis refoulé par un tuyau à robinet 9 dans un dispositif de chauffage 10. Si la pression du gaz passant dans le tuyau 7 est suffisamment élevée, le mélange frais peut être conduit de manière à contourner la pompe, comme indiqué sur le dessin. Le mélange de gaz frais sort du dispositif de chauffage 10 par un tuyau 11 et passe dans la portion conique du réacteur 1, où il s'élève à travers la grille 2 pour venir au contact du catalyseur C. Dans la forme de réalisation préférée de l'invention, le catalyseur est un fer pulvérulent composé de particules dont la grosseur est de l'ordre de 20 à 200 microns dont plus de 50 % ont de 40 à 100 microns. La matière gazeuse monte dans la zone de réaction en un courant de débit réglé, par exemple à une vitesse superficielle de 15 à 91 cm par seconde. Ce courant de faible vitesse du gaz, combiné avec la grosseur des particules, provoque la formation d'une masse dense, turbulente et bouillonnante qui a reçu le nom de « lit fluidifié ». Le niveau 4 de la phase dense supérieure dépend

de la quantité de catalyseur présente dans le lit. Au-dessus de ce niveau, se trouve une phase diluée dont la teneur en catalyseur diminue à mesure qu'on s'élève.

5 L'opération ainsi réalisée effectue une séparation de la masse principale du catalyseur à l'intérieur du réacteur, et les fines entraînées seules s'échappent de la partie supérieure avec le courant de produit d'échappement. Dans la portion supérieure du réacteur sont habituellement disposés une série de séparateurs d'éléments solides, tels que des séparateurs centrifuges S à travers lesquels la matière gazeuse qui s'échappe est contrainte à passer, dans le but de séparer en substance les dernières traces du catalyseur entraîné et de ramener le catalyseur ainsi séparé à la phase dense par une série de tubes plongeurs D. Le courant de produit sort du réacteur par un tuyau 12, est refroidi en 13 et passe dans un appareil de purification et de récupération. Il ne sera pas nécessaire de décrire en détail la façon de refroidir et de recueillir l'essence minérale et d'autres produits désirés, car les méthodes courantes peuvent être appliquées à cet effet. Il convient toutefois de remarquer que l'oxyde de carbone et l'hydrogène n'ayant pas réagi ainsi que, le cas échéant, une certaine proportion de l'anhydride carbonique et de l'eau, peuvent être ramenés à la zone de réaction par un tuyau de recyclage 14, une pompe 15 et un dispositif de chauffage 16.

Comme on l'a dit, l'invention embrasse un procédé et des moyens perfectionnés pour régler la température régnant dans la zone de réaction. A cet effet, un agent réfrigérant (tel que l'eau, des mélanges de diphényle et d'oxyde de diphényle, des fractions d'hydrocarbures appropriées ou d'autres matières ayant des échelles de points d'ébullition satisfaisantes) pénètre dans l'installation par un tuyau 17, est alors refoulé, par une pompe 18 et un tuyau 19, dans un corps de chaudière 20 où la chaleur est empruntée au fluide réfrigérant par évaporation d'une portion dudit fluide, les vapeurs résultantes étant ensuite utilisées en vue de la production de force motrices (dans un appareil non repré-

senté). Une portion des vapeurs passant dans le tuyau 21 peut être condensée dans un réfrigérant 22 et ramenée au corps de la chaudière 20. On règle la pression régnant dans le système de refroidissement à l'aide d'un instrument de réglage de tout type courant ou approprié. Le fluide refroidi sort du corps de chaudière 20 par un tuyau 23, passe dans le collecteur 5 pour être ensuite refoulé à travers le faisceau tubulaire 3, dans lequel il passe en relation d'échange de chaleur avec le lit fluidifié de catalyseur, dont il emprunte la chaleur, puis quitte ledit faisceau par un tuyau à robinet 24 et revient au corps de chaudière 20 pour y abandonner de la chaleur. Une autre portion de l'agent réfrigérant qui circule dans le tuyau 23 passe par un tuyau 25 débouchant dans la partie inférieure de la chemise 6 dans laquelle il est refoulé de bas en haut en relation d'échange de chaleur avec le lit fluidifié de catalyseur, s'échappe de la portion supérieure de ladite chemise par un tuyau 26 et revient par le tuyau 24 au corps de la chaudière 20.

Le niveau de liquide dans le corps de chaudière 20 est réglé par un instrument de tout type courant 27 destiné à régler le taux d'admission de l'agent réfrigérant, frais ou recyclé.

On a ainsi décrit le mode opératoire d'une installation perfectionnée de synthèse des hydrocarbures conforme en l'invention en ce qui concerne la circulation des réactifs dans ladite installation et, en particulier, la circulation des fluides réglant la température.

En ce qui concerne les conditions de travail dans le réacteur 1 de bons résultats sont obtenus lorsqu'on opère dans les conditions suivantes :

Température, 287°-399°.

Pression, 10,5-56 kg/cm<sup>2</sup>.

Mélange frais admis au réacteur, 0,3-150 cm<sup>3</sup> par kg de catalyseur contenu dans le réacteur.

Mélange total, y compris la portion recyclée, 0,3-300 m<sup>3</sup> par kg de catalyseur contenu dans le réacteur.

Comme on l'a dit précédemment, l'invention concerne un réglage efficace des tempéra-

tures. On se rend compte que l'application de serpentins réfrigérants diminue la capacité de travail d'un réacteur donné dans une mesure qui correspond à l'espace occupé par ces serpentins et que, par conséquent, un appareil réfrigérant qui fonctionne d'une manière satisfaisante, en n'exigeant que le minimum de surface de tubes réfrigérants, présente un avantage bien marqué. On a trouvé qu'on peut maintenir un taux de transmission de chaleur élevé et qu'on peut diminuer sensiblement la quantité de surface de refroidissement nécessaire.

Par exemple, au cours d'une certaine période de travail d'une installation de synthèse des hydrocarbures par la technique des fluides, d'une durée d'environ 13 jours, en appliquant comme catalyseur du fer pulvérulent et comme agent réfrigérant un mélange liquéfié de diphényle et d'oxyde de diphényle (fluide régulateur de température bien connu), les conditions de température et de transmission de chaleur qui ont été appliquées, en travaillant au surplus dans les conditions spécifiées plus loin, ont été les suivantes :

Opération n°.....	12 A	12 B	12 B	12 B	12 C	12 D
Jour.....	1 <sup>er</sup>	10 <sup>e</sup>	10 <sup>e</sup>	10 <sup>e</sup>	12 <sup>e</sup>	13 <sup>e</sup>
Pression en kg/cm <sup>2</sup> régnant dans le réacteur.	27,6	38,0	27,7	27,7	28,0	27,0
Température moyenne du lit de catalyseur, en °	335	353	374	410	350	320
Température de l'agent réfrigérant, en °	304	288	222	271	210	312
Coefficient de transmission de chaleur en calories/mètre carré.....	192	114	38	32,5	48,5	149

Les valeurs indiquées ci-dessus montrent que, à mesure que la température de l'agent réfrigérant diminuait jusqu'à une valeur comprise entre 273° et 288°, le coefficient de transmission de chaleur diminuait lui-même dans une mesure marquée. Toutefois, lorsque la température a de nouveau été élevée au-dessus de 288°, ledit coefficient a augmenté. Ces chiffres montrent, par conséquent que des températures inférieures à 260°-288° ne conviennent pas pour les meilleurs sont obtenus avec une différence de température moindre entre l'agent réfrigérant et le lit de catalyseur. On attirera l'attention sur le fait que l'opération indiquée ci-dessus a été conduite sous une pression, dans le réacteur, d'environ 28 kg/cm<sup>2</sup>.

ricures à 14 kg/cm<sup>2</sup>, par exemple comprises entre 7 et 14 kg/cm<sup>2</sup>, et en travaillant de façon que le lit possède une température généralement comprise entre les limites de l'échelle sus-indiquée, il convient que l'agent réfrigérant possède une température approximativement comprise entre 204° et 232°.

On peut faire usage de tout agent réfrigérant permettant un réglage de sa température. Sous des pressions comprises entre 35 et 56 kg/cm<sup>2</sup>, et en opérant dans l'échelle de températures indiquée dans le tableau ci-dessus, à savoir entre environ 329° et 413°, il est bon que l'agent réfrigérant ne soit pas maintenu au-dessous de l'échelle de température approximative de 315° à 343° c.

En bref, on a constaté que, dans le maintien du transfert de chaleur le plus efficace entre l'appareil réfrigérant et le lit fluidifié chaud de fer pulvérulent catalytique dans une opération de synthèse des hydrocarbures, il existe, entre la température du système réfrigérant et la température du lit, une valeur critique qui assure le taux maximum de transfert de chaleur et qui a ainsi l'effet avantageux de réduire l'importance de l'équipement et des accessoires nécessaires pour assurer un bon réglage de la température.

Le spécialiste pourra évidemment concevoir un grand nombre de modifications susceptibles d'être apportées au procédé décrit ci-dessus, sans sortir du cadre et de l'esprit de l'invention.

RÉSUMÉ.

Perfectionnement apporté à la synthèse des hydrocarbures, le cas échéant oxygénés, réalisée par un procédé du genre dans

D'autre part, sous des pressions infé-

lequel l'oxyde de carbone est réduit par de l'hydrogène, dans une zone de réaction, en présence d'un lit fluidifié de catalyseur, ce perfectionnement étant caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1. Il consiste à maintenir entre la température de l'agent réfrigérant et celle du lit de catalyseur une différence qui est telle que le taux de transfert de chaleur soit maximum.

2. Dans un procédé dans lequel la pression appliquée est supérieure à celle de l'atmosphère et dans lequel il est fait usage d'un lit fluidifié de fer pulvérulent catalytique à des températures comprises entre environ 329° et 413°, de la chaleur est empruntée à la réaction de synthèse par un fluide régulateur de température qu'on fait circuler en relation d'échange de chaleur avec le lit de catalyseur, un coefficient de transmission de chaleur élevé étant maintenu entre le lit de catalyseur et l'agent réfrigérant par le maintien de la température dudit agent entre environ

204° et 343° dans une zone où la synthèse s'effectue sous une pression de l'ordre de 7 kg/cm<sup>2</sup> à 56 kg/cm<sup>2</sup>, les températures supérieures étant appliquées pour l'agent réfrigérant en combinaison avec les pressions supérieures pour ladite zone.

3. La synthèse est réalisée sous une pression d'environ 7 à 14 kg/cm<sup>2</sup> pendant qu'on maintient la température de l'agent réfrigérant entre environ 201° et 232°.

4. On peut encore appliquer pour la synthèse soit une pression comprise entre 35 et 56 kg/cm<sup>2</sup>, l'agent réfrigérant étant maintenu entre environ 315° et 343°, soit une pression comprise entre 14 et 35 kg/cm<sup>2</sup>, l'agent réfrigérant étant maintenu à une température plus basse que celle du lit de catalyseur, mais ne descendant pas plus de 83° environ au-dessous de la température de ce lit.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONOT, INGEN. BRESLER et POZ.

