

3825

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

BREVET D'INVENTION

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 968.351

Synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 25 juin 1948, à 14^h 26^m, à Paris.

Délivré le 19 avril 1950. — Publié le 24 novembre 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 octobre 1947, aux noms de MM. Hans G. VESTERDAL et George S. TOBIAS. — Déclaration du déposant.)

Cette invention a trait à la synthèse des hydrocarbures à partir des oxydes du carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié. Elle a plus particulièrement trait à la production d'hydrocarbures oléfiniques normalement gazeux par la conversion catalytique de CO avec H².

On sait que les mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, lorsqu'ils sont amenés en contact intime avec des catalyseurs appropriés dans des conditions de réaction appropriées, sont convertis en composés organiques hydrocarbonés et oxygénés. On sait aussi que la nature des produits est, en général, fonction des conditions de la réaction, telles que la température de la réaction, la pression, la durée du contact, le rapport de gaz d'alimentation et la nature du catalyseur. Ainsi, dans un procédé typique à lit fixe, avec un catalyseur comprenant essentiellement du cobalt sur du kieselgur, activé par du thorium et des oxydes de magnésium, lorsque la réaction est effectuée à des températures d'environ 165-210° C, et sous des pressions allant de la pression atmosphérique à environ 9,8 kg/cm² au manomètre, le produit de la réaction comporte le mélange suivant d'hydrocarbures : 73 % d'hydrocarbures condensables comportant au moins trois atomes de carbone, 18,5 % d'hydrocarbures incondensables comportant un et deux atomes de carbone, et 8,5 % de paraffine. 5 % de ce produit consiste en produits en C³-C⁴ non saturés. On a utilisé des catalyseurs au fer, en combinaison avec des températures plus hautes de 232-343° C, et des pressions de 7 à 28 kg/cm², pour obtenir des combustibles oléfiniques pour moteurs à haut indice d'octane. Des pressions encore plus fortes favorisent la formation de produits organiques oxygénés.

Les gaz qui résultent de la synthèse consistent généralement en hydrocarbures normalement gazeux et en anhydride carbonique ainsi qu'en gaz de synthèse n'ayant pas réagi. En pratique, par suite de la teneur relativement importante en anhydride car-

bonique, et du degré élevé de saturation des hydrocarbures normalement gazeux, on a eu l'habitude de 1° recycler les gaz vers le procédé de synthèse des hydrocarbures, 2° les recycler vers le générateur de gaz de synthèse ou 3° brûler les gaz comme combustible.

Quoiqu'il ait été ainsi possible, antérieurement à la présente invention, d'effectuer, à partir de CO et de H², la synthèse d'hydrocarbures normalement gazeux, on a généralement évité la formation de ces dernières parce qu'ils ont été saturés d'une manière prédominante et qu'ils sont mélangés avec un fort pourcentage d'anhydride carbonique. L'utilisation directe de ces gaz pour d'autres buts que comme combustible n'a pas été considérée praticable.

L'objet de la présente invention est de réaliser un procédé permettant d'effectuer la conversion catalytique du CO et du H² de telle façon que les produits se composent surtout d'oléfines en C² et C³, et d'une manière telle que la sélectivité à l'égard du CO² devienne négligeable. Les oléfines peuvent alors se séparer par des procédés bien connus, tels que la compression et la distillation ou l'adsorption sur des surfaces actives, par exemple du charbon activé. Les oléfines bouillant dans la gamme des C² et C³ sont particulièrement demandées en ce moment comme matières premières pour les installations chimiques fabriquant les alcools, cétones, esters, solvants, résines synthétiques, huiles lubrifiantes synthétiques, et comme matières premières pour la production d'essence d'aviation de haute qualité aussi bien que d'alcools et d'acides possédant un atome ou plus de carbone, à l'aide du procédé dit « Oxo ». Dans ce dernier procédé, les hydrocarbures oléfiniques réagissent avec du CO et du H² en présence d'un catalyseur pour produire des aldéhydes possédant un atome de carbone de plus que les hydrocarbures oléfiniques.

Suivant la présente invention, on peut mettre en

contact des mélanges de CO et H² avec une masse dense, turbulente, fluidifiée de catalyseur du type au fer, finement divisé à des températures entre 260-370° C et à des pressions entre 0 et 7 kg/cm², de préférence, entre 2,1 et 4,2 kg/cm². La conversion peut être, ou non, effectuée en présence d'un gaz inerte de dilution tel que de l'azote. Antérieurement à la présente invention, lorsqu'on opérait aux températures préférées, on visait à obtenir des combustibles liquides à pouvoir anti-détonant élevé et des produits oxygénés, et on ne remarquait que peu de différence dans la composition du produit en faisant varier les pressions entre 10 et 12 kg/cm². Suivant la présente invention, on a maintenant trouvé que la gamme de pressions préférée est critique, en ce sens qu'à des pressions au-dessous de 2,1 kg/cm², la conversion du gaz de synthèse, en présence d'un catalyseur au fer, est faible et, au-dessus de la gamme préférée, les produits de conversion sont principalement des hydrocarbures normalement liquides et des produits oxygénés organiques.

Les conditions de la réaction les plus favorables, pour produire de forts rendements d'oléfines normalement gazeuses, sont 1° une gamme de température de 260 à 370° C, 315° C étant la température préférée; 2° une gamme préférée de pression de 2,1 à 4,2 kg/cm²; 3° un rapport H² à CO dans le gaz d'alimentation variant entre 0,5/1 et 3/1, avec un rapport préféré de 1/1; et 4° un taux d'alimentation dans l'opération utilisant un catalyseur fluide d'environ 0,25 à 5 m³ de gaz de synthèse par kg de catalyseur par heure. Un gaz de dilution inerte, tel que l'azote, peut être présent dans le mélange de gaz de synthèse. Le catalyseur peut se composer de cendres de pyrites concrétionnées, ou être tout autre catalyseur à base de fer, activé, de préférence, par un sel de métal alcalin, et peut être porté sur divers supports, par exemple des spinelles telles que la spinelle de zinc-alumine ou des carbonates stables tels que le BaCO₃. Lorsqu'on observe ces conditions, on peut obtenir un produit présentant la composition suivante :

Conversion totale de CO, 94,1 %;

Hydrocarbures normalement gazeux (C² + C³) dans le produit, 72,7 %;

Hydrocarbures en C² dans le produit total de la réaction, 52,2 %;

Ethylène dans la fraction en C², 92,7 %;

Hydrocarbures en C³ dans le produit total de la réaction, 20,5 %;

Propylène dans la fraction en C³, 96,1 %;

CO² dans le produit de la réaction, 8,3 %.

Sur le dessin annexé, on a montré schématiquement une forme d'exécution préférée du procédé suivant l'invention. En ce qui concerne le détail du dessin, il représente un appareil à réaction qui peut affecter la forme d'un cylindre vertical avec une

partie supérieure élargie ou chambre de dégagement 2. On introduit un mélange de gaz de synthèse consistant en H² et CO, dans un rapport d'environ 1 à 1, dans l'appareil de réaction 1 par la conduite 4, et il monte en passant par un tamis perforé de distribution 3 qui est intercalé afin d'assurer une bonne répartition du gaz.

A l'intérieur de l'appareil de réaction 1, on maintient une masse de catalyseur au fer activé sous forme d'une poudre ayant des dimensions particulières d'environ 74 à 35 microns. Ce catalyseur est distribué à l'appareil de réaction par la trémie 5 et par la conduite 6.

La vitesse linéaire des gaz à l'intérieur de l'appareil de réaction 1 est maintenue dans la gamme approximative de 6 à 45 cm par seconde, de préférence de 15 à 30 cm/seconde. Avec ces conditions de dimensions particulières et de taux d'écoulement des gaz, le catalyseur affecte la forme d'une masse dense, turbulente, ressemblant à un liquide en ébullition, dont le niveau supérieur est bien défini, et possédant une densité apparente d'environ 480 à 2.400 kg/m³, suivant les conditions de la fluidification. La quantité de gaz de synthèse fournie par la conduite 4 est réglée de telle sorte qu'environ 0,31 à 0,62 m³ de gaz frais de synthèse entre dans l'appareil à réaction 1 par kg de catalyseur au fer par heure, et que la pression à l'intérieur de l'appareil à réaction 1 soit maintenue, de préférence, entre environ 2,1 et 4,2 kg/cm².

Lorsque les gaz entrent dans la partie élargie 2 de l'appareil à réaction 1, leur vitesse est suffisamment diminuée pour ne plus pouvoir supporter une quantité sensible de catalyseur, et la plus grande partie des particules du catalyseur, entraîné dans les gaz, retombent dans la masse fluidifiée en-dessous du niveau supérieur du catalyseur.

La température de la réaction est réglée par une chemise ou un serpentín de refroidissement 7 entourant la paroi extérieure de l'appareil à réaction ou par un ou plusieurs serpentíns de refroidissement placés à l'intérieur de cet appareil. On peut faire circuler un milieu d'échange de chaleur, tel que le « Dowtherm », dans la chemise ou le serpentín afin d'établir une température uniforme d'environ 315° C.

Les produits volatils de la réaction, sensiblement libres de catalyseur entraîné, sont retirés par la conduite 8 et on les fait passer par un filtre 9, un cyclone ou tout autre appareil, pour séparer les fines des gaz et des vapeurs. Ceci enlève les dernières traces de catalyseur entraîné et ce dernier retourne à l'appareil de réaction 1 par la conduite 10.

On fait alors passer les produits vaporeux ou gazeux à la partie supérieure du séparateur 9 et ils sont évacués dans un condenseur dans lequel l'eau et la petite quantité d'hydrocarbures norma-

lement liquides, produite au cours du procédé de la présente invention, sont récupérés. On fait alors passer la masse des produits par un système de récupération de CO^2 de type classique, tel qu'un appareil à éthanolamine, puis dans une installation de récupération des gaz. Cette dernière peut être soit une installation classique de compression-distillation de gaz, soit, de préférence, un appareil d'adsorption-désorption classique des gaz. L'adsorbant peut être soit du charbon activé, soit du gel de silice, et on effectue le procédé suivant une manière connue. Le produit décrit peut alors servir directement à la production d'alcool ou dans d'autres types de procédés chimiques décrits ci-dessus, ou on peut encore le traiter en vue de produire de l'éthylène, ou du propylène, pratiquement pur, par une simple distillation fractionnée sous pression. Ainsi la séparation des fractions en C^2 et C^3 donnerait une fraction en C^2 renfermant environ 94 % d'éthylène et une fraction en C^3 renfermant environ 98 % de propylène.

L'exemple suivant servira à expliquer l'invention.

Un catalyseur activé de synthèse des hydrocarbures fut préparé en mélangeant de l'oxyde de fer rouge (Fe^2O^3) avec une solution aqueuse à 5 %

de KF dans la proportion de 20 litres d'une solution de KF pour 100 kg d'oxyde de fer rouge de façon à former une pâte épaisse. On fit alors sécher la pâte à environ 150°C , elle fut brisée en morceaux et réduite par l'hydrogène à environ 1.000 v/v/heure pendant quatre heures environ. La matière réduite fut alors concrétionnée dans une atmosphère d'hydrogène à $815-870^\circ \text{C}$ pendant encore environ quatre heures. Le catalyseur concrétionné fut alors broyé, moulu et trié pour fournir une poudre fluidifiable contenant environ 10 % de matière de 0 à 20 microns, 40 % de 20 à 60 microns, et 40 % à particules de diamètre entre 60 et 100 microns. Le catalyseur ainsi obtenu fut utilisé dans l'essai suivant, utilisant la technique fluide :

Température $^\circ \text{C}$, 315;

Pression kg/cm^2 , 2,6;

Taux d'alimentation; v/v heure, 8;

Composition du gaz d'alimentation,

Mol % H^2 , 45,4;

CO , 53,1;

Az^2 , CO^2 , etc., 1,5;

Rapport H^2/CO , 0,86.

Composition du gaz (% mol) à différents stades du procédé.

	H^2O .	CO^2 .	CH^4 .	C^2H^4 .	C^2H^6 .	C^3H^8 .	C^3H^{10} .	C^4+ .	H^2 .	CO .
1. Alimentation fraîche	0,0	0,2	p. 100 de produits saturés.		+ Az^2 0,3 non saturés.		—	—	45,8	53,1
2. Sortie de l'appareil de synthèse	42,5	4,2	0,4	12,3	1,0	3,5	0,1	1,8	29,7	4,5
3. Après condensation de $\text{H}^2\text{O} + \text{C}^4+$	—	7,5	0,7	22,2	1,8	6,3	0,2	—	53,2	8,1
4. Après retrait du CO^2	—	—	0,8	24,0	1,9	6,8	0,2	—	57,5	8,8
5. Gaz évacué de l'appareil d'adsorption	—	—	1,2	1,7	0,7	0,0	0,1	—	83,5	12,8
6. Produit désorbé	—	—	—	73,2	4,5	21,8	0,5	—	—	—

Rendements :

% conversion de CO , 94,1 %;

% CO converti en :

C^2 , 0,7 %;

C^3 , 52,2 %;

C^4 , 20,5 %;

C^5 , 0,0 %;

C^6 , 18,3 %;

C^7 , 0,0 %;

CO^2 , 8,3 %.

Rendements en oléfines :

% éthylène dans la fraction en C^2 , 92,7;

% propylène dans la fraction en C^3 , 96,1.

Ces résultats indiquent un rendement élevé en oléfines normalement gazeuses et des pertes peu élevées provoquées par la formation de CO^2 , qu'il est possible d'obtenir en procédant suivant la présente invention.

La description et l'exemple ci-dessus, bien qu'illustrant une application particulière et les résultats

de l'invention, n'excluent pas d'autres formes de réalisations évidentes pour ceux qui sont au courant de cette technique, et qui sont comprises dans la portée de l'invention.

Il doit également être entendu que, quoique l'invention soit de préférence réalisée dans une opération utilisant la technique des solides fluidifiés, il est également possible de la réaliser, quoique d'une manière sensiblement moins efficace, avec un lit fixe de catalyseur.

RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse d'hydrocarbures oléfiniques à poids moléculaire peu élevé, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On introduit un mélange de gaz de synthèse contenant du H^2 et CO , en proportions propres à la synthèse, dans un lit de catalyseur contenant du fer dans une zone de réaction, on maintient dans ladite zone une température d'environ 260 à 370°C et

une pression ne dépassant pas $4,2 \text{ kg/cm}^2$, on met en contact les réactifs avec ledit catalyseur pendant une période de temps suffisante pour permettre d'obtenir la conversion désirée et on recueille un produit contenant des oléfines en C^2 et C^3 en quantités appréciables;

2° Le gaz de synthèse est alimenté au taux d'environ $0,25$ à 5 m^3 (et de préférence $0,5 \text{ m}^3$) de gaz par kg de catalyseur par heure;

3° Le rapport H^2 à CO dans le gaz d'alimentation est environ de $3 : 1$ à $0,5 : 1$, et de préférence d'environ $1 : 1$;

4° La pression est de l'ordre d'environ $2,1$ à $4,2 \text{ kg/cm}^2$;

5° La température de la réaction est d'environ 315°C ;

6° Ledit catalyseur contenant du fer est porté par un support;

7° Ledit support est une spinelle ou un carbonate du groupe II des éléments du tableau périodique;

8° Un gaz diluant inerte est amené au lit du catalyseur;

9° Ce gaz inerte est de l'azote.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINOV, BLUNDELL et PONT.

N° 968.351

Société dite :
Standard Oil Development Company

Pl. unique

