

Procédé de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 2 juin 1949, à 14^h 30^m, à Paris.
Délivré le 18 avril 1951. — Publié le 17 août 1951.

La présente invention a trait à la synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Elle a plus particulièrement trait à un procédé destiné à augmenter la quantité d'acides et d'alcools que l'on peut obtenir à l'aide d'un tel procédé de synthèse.

C'est un fait bien connu dans cette technique que des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, amenés en contact intime avec des catalyseurs appropriés, dans des conditions voulues de réaction, sont convertis en hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés. On sait aussi que la nature des produits est en général fonction des conditions de la réaction telle que température, pression, durée du contact, rapport du gaz de charge, ainsi que de la nature du catalyseur. C'est ainsi qu'il a été établi qu'en général, l'augmentation de la pression favorise la formation de produits organiques oxygénés, également que les catalyseurs du type au fer, activés par un métal alcalin, favorisent davantage la production de produits de conversion oxygénés que les catalyseurs du type au cobalt.

Ces composés oxygénés, qui apparaissent dans le produit de la réaction catalytique entre CO et H₂ et qui, suivant les conditions de la réaction, peuvent atteindre 50 % de la production de produits liquides, et qui peuvent comprendre des alcools, aldéhydes, cétones, acides et esters, sont répartis entre l'eau produite et les couches d'huile du premier condensat de la synthèse d'hydrocarbures classique à catalyseur fluidifié ou à lit fixe. Ces produits organiques oxygénés présentent une valeur commerciale considérable et leur récupération par des procédés économiques peut améliorer sensiblement les aspects économiques de la synthèse des hydrocarbures. Les alcools inférieurs en particulier, tels que l'éthanol et le propanol, présentent une importance et un intérêt technique et commercial des plus considérables, comme le font les acides carboxyliques à poids moléculaire inférieur tels que les acides acétique et propionique. Sont un peu moins importants les esters et les composés carbonylés et les produits à poids moléculaire plus élevé

qui n'apparaissent qu'en quantités moindres.

Afin d'augmenter l'intérêt économique du procédé de synthèse des hydrocarbures comme moyen de fabrication des alcools et acides de valeur à faible poids moléculaire, il est très désirable de les produire aux dépens de produits oxygénés moins intéressants tels que les esters. Il est vrai que les esters, une fois obtenus et isolés, peuvent être transformés par la suite en alcools et acides par hydrolyse ou saponification, mais cela ajoute deux opérations supplémentaires au procédé avec, par suite, une augmentation du coût de l'installation, l'emploi des produits chimiques utilisés et du temps passé.

Le but principal de la présente invention consiste donc à présenter un procédé perfectionné permettant d'augmenter le rendement en alcools et en acides obtenus par la synthèse catalytique des hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Un autre but de l'invention consiste à augmenter le rendement en produits oxygénés présents dans la couche aqueuse, provenant du produit de synthèse des hydrocarbures et, en même temps, diminuer la quantité de produit oxygéné présent dans la couche huileuse provenant de ladite synthèse.

D'autres buts et avantages seront, plus loin, mis en évidence.

La demanderesse a découvert expérimentalement que l'addition de vapeur d'eau à la zone de produits chauds qui fait suite à la zone de réaction catalytique diminue notablement la quantité d'ester obtenu dans le produit final et augmente aussi sensiblement le rendement en acides et alcools à faible poids moléculaire récupérés de la couche aqueuse dans la partie de l'installation de synthèse des hydrocarbures où s'effectue la récupération des produits. C'est ainsi que l'injection d'eau dans la section de dégagement d'une chambre de réaction de synthèse des hydrocarbures solides fluidifiés, à un taux équivalent à celui de la formation de l'eau comme résultat de la réaction, réduit de 40 % la récupération des esters, alors que le rendement total

en produits oxygénés récupérés, basé sur la quantité de gaz converti, augmente d'environ 9 % et le rendement en alcools solubles dans l'eau augmente de 40 %, celui des acides solubles dans l'eau, de 30 %.

Le fait d'ajouter de la vapeur d'eau à la réaction de synthèse des hydrocarbures avait été proposé antérieurement mais, dans ces propositions antérieures, on ajoutait la vapeur en même temps que le gaz de synthèse au catalyseur contenu dans la chambre de réaction afin de modifier les conditions de la réaction et de diminuer la formation de carbone sur le catalyseur. On a trouvé que le fait d'ajouter la vapeur en même temps que le gaz de synthèse diminue notablement la formation de carbone dans le catalyseur, mais cet effet est accompagné, pendant une durée prolongée, d'une certaine diminution de l'activité et de la sélectivité du catalyseur à l'égard des produits oxygénés. Dans le cas de catalyseurs très actifs, cette diminution d'activité peut s'absorber là où la considération primordiale est d'empêcher la carbonisation du catalyseur. Toutefois, dans la présente invention, cet effet désactivant du catalyseur est complètement éliminé. Suivant la présente invention, on n'ajoute pas la vapeur au catalyseur, mais aux produits de la synthèse, et ceci sensiblement aux températures de synthèse.

L'invention présente l'avantage supplémentaire que son application permet d'obtenir les produits oxygénés contenus dans le séparateur dans la phase aqueuse plutôt que dans la phase huileuse. Il est relativement simple de récupérer des produits oxygénés à partir de la couche aqueuse provenant de la synthèse par des procédés tels que la distillation simple, l'extraction, la distillation extractive, etc. Il est beaucoup plus difficile de récupérer les produits oxygénés à partir de la couche huileuse. Dans la pratique, ces produits ne sont généralement pas récupérés, mais la couche huileuse, dans son ensemble, est traitée par quelque agent déshydratant tel que la bauxite, et les produits oxygénés sont convertis en matière oléfiatique pour servir de combustible pour moteurs. C'est ainsi que, conformément à la présente invention, les esters qui seraient normalement solubles dans la couche huileuse et qui s'y trouveraient, se trouvent sous forme d'alcools et d'acides à faible poids moléculaire dans la couche aqueuse.

Le mécanisme qui fait que la formation d'esters est exclue et celle des alcools et acides, favorisée n'est pas très évident. Il est possible que la vapeur d'eau ait pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens qui favorise l'hydrolyse de l'ester qui se forme dans la partie inférieure du lit de catalyseur, quoique la diminution en teneur d'ester et l'augmentation en acide et en alcool soient sensiblement supérieures à celles prévues par les considérations d'action de

masse. Un autre effet possible de la vapeur dans l'augmentation de la teneur en produits oxygénés de la couche aqueuse, peut être la diminution de la solubilité des produits oxygénés dans la couche huileuse en faveur de celle de la couche aqueuse.

Ayant ainsi exposé la nature générale ainsi que le but de cette invention, cette dernière sera mieux comprise en se reportant à la description plus détaillée qui suit, et au dessin à l'appui qui représente une vue semi-schématique d'une installation propre à la mise en œuvre d'un mode de réalisation préféré de l'invention.

L'installation représentée par le dessin comporte essentiellement une chambre de réaction de synthèse 1, un condenseur pour le produit 12 et un fractionneur de la phase aqueuse 19 dont les fonctions sont expliquées plus loin.

La chambre de réaction 1 contient un catalyseur de synthèse à base de n'importe quelle composition connue dans la technique de la synthèse des hydrocarbures, telle que des oxydes réduits de fer ou de cobalt, portés, si on le désire, sur des véhicules tels que le kieselguhr, le gel de silice, etc., et contenant de petites quantités, soit 0,5-10 %, d'activants appropriés. On obtient les meilleurs résultats, en ce qui concerne la formation de produits oxygénés, avec un catalyseur au fer avec activants alcalins, tel que le carbonate de potassium. Bien qu'on puisse se servir d'un catalyseur sous la forme d'un lit fixe, la technique des solides fluidifiés est préférée, parce qu'elle permet d'obtenir, en ce qui concerne le réglage de la température et la marche du procédé, des avantages considérables.

Suivant la forme de réalisation préférée de l'invention, la chambre de réaction de synthèse 1 affecte donc, de préférence la forme d'un cylindre vertical avec base conique et section supérieure 2 élargie et possédant une grille ou tamis 3 situé dans la section inférieure et destiné à produire une bonne répartition des gaz. La chambre de réaction 1 est chargée d'un catalyseur au fer finement divisé, activé par un métal alcalin, présentant une dimension particulière de 150 à 40 microns environ, et de préférence d'environ 75 microns. Le mélange de gaz de synthèse, présentant un rapport molaire de H_2/CO compris entre 0,5-3 : 1 et de préférence entre 1 : 1 et 2 : 1 environ, est introduit dans la chambre de réaction 1 par la conduite 4 et monte à travers la grille 3. Le catalyseur provenant de la trémie de catalyseur 5 peut être introduit dans la chambre de réaction 1, par la colonne ventilée 6. La vitesse linéaire des gaz dans la chambre de réaction 1 est maintenue dans la limite approximative de 3 à 90 cm par seconde, de préférence, de 12 à 30 cm/seconde, afin de maintenir le catalyseur sous forme d'une masse dense, très turbulente et fluidifiée présentant un niveau supérieur 7 bien défini, et ayant une densité apparente

d'environ 480 à 2 400 kg/m³, suivant les conditions de la fluidification. La pression à l'intérieur de la chambre de réaction 1 est maintenue dans les limites approximatives de 10 à 49 kg/cm², de préférence, dans les limites d'environ 17,5 à 31,6 cm². Une petite proportion seulement du catalyseur pulvérisé est transportée dans l'espace de dégagement 2 de la chambre de réaction, au-dessus du niveau 7, et ces particules de catalyseur sont séparées des produits de la réaction dans un séparateur classique de gaz-solides, tel qu'un cyclone 8, et sont renvoyées dans la zone de catalyseur de la chambre de réaction 1 par le tuyau plongeant 9. On maintient constante la température de la réaction à environ 260-370° C et, de préférence environ 315-360° C, et l'excédent de chaleur provenant de la réaction exothermique peut être enlevé par n'importe quel moyen classique, tels que des serpentins intérieurs ou extérieurs (non représentés).

Pour empêcher la formation d'esters, on injecte dans la chambre de réaction 1 un courant de vapeur d'eau à une température et sous une pression du même ordre de grandeur que celui qui règne dans la phase dispersée située au-dessus du niveau 7, cela à une courte distance au-dessus du niveau 7 et au-dessus de l'admission du catalyseur, par un certain nombre de distributeurs régulièrement espacés dans un collecteur 10. On règle l'injection de la vapeur d'eau de préférence pour que la concentration des acides dans la couche aqueuse ainsi produite ne soit pas sensiblement moindre de 4-5 % environ, afin de rendre la récupération économiquement intéressante; cela veut dire qu'en pratique la vapeur d'eau est ajoutée en quantité et à un taux environ égaux à ceux auxquels elle est formée dans la réaction de synthèse des hydrocarbures.

Les vapeurs et les gaz produits sont retirés par le haut de la chambre de réaction 1 et envoyés par la conduite 11 dans le condenseur de produits 12, lequel est refroidi sensiblement à la température ambiante par n'importe quel agent de refroidissement approprié, tel que de l'eau introduite par la conduite 13 et évacuée par la conduite 14. On fait passer les produits condensés et les gaz non-condensés

dans un accumulateur 15 de produits liquides dans lequel le liquide est séparé du gaz. Le liquide est évacué du bas de l'accumulateur 15 par la conduite 16 et le gaz quitte l'accumulateur 15 par le haut par la conduite 20 pour un traitement ultérieur d'une façon connue en soi.

On fait passer le produit liquide contenant des hydrocarbures, des hydrocarbures oxygénés et de l'eau par la conduite 16 dans un séparateur ou décanteur 17 dans lequel on sépare la phase huileuse relativement légère de la phase aqueuse relativement lourde contenant la plupart des produits oxygénés. Les deux phases sont séparées, la phase aqueuse contenant les produits oxygénés étant évacuée au bas du décanteur 17, et envoyée par la conduite 18 dans une colonne de fractionnement 19, dans laquelle on récupère les produits oxygénés de la manière habituelle. La couche huileuse venant du séparateur 17 peut également subir un traitement en vue de la récupération des produits oxygénés, par exemple par extraction ou distillation, ou être traitée au moyen d'un agent de déshydratation, tel que de la bauxite, afin de convertir les produits oxygénés en matières oléfiniques à indice élevé d'octane, le tout d'une manière bien connue dans cette technique.

De nombreuses variantes de la forme de réalisation de l'invention représentée sur le dessin sont possibles. C'est ainsi qu'afin de permettre à la vapeur de réagir plus longtemps avec les produits de la synthèse, il peut devenir désirable d'adjoindre une deuxième chambre de réaction au-dessus du cyclone 8 maintenue à des conditions de réaction sensiblement semblables à celles de la zone de dégagement 2. On peut produire la vapeur nécessaire au procédé par un dispositif approprié au moyen de la chaleur exothermique se produisant dans la chambre de réaction 1. D'autres variantes demeurant dans la portée de l'invention viendront également à l'esprit des praticiens.

L'exemple particulier suivant, donnant les résultats obtenus par une série comparative d'essais pratiqués par la demanderesse, feront ressortir nettement la nature et les avantages de l'invention :

Effets de la vapeur d'eau sur la formation d'esters et sur les produits organiques solubles dans l'eau.

Conditions de la synthèse :	
Température	343 °C.
Pression kg/cm ²	28.
Débit	22 V/heure/0,81 m ³ de charge fraîche/heure/kg de catalyseur.
Rapport de remise en circuit sur charge fraîche	2/1.
Rapport de H ₂ /CO dans la charge fraîche	1/2.
Vitesse superficielle d'admission	1/ mètre/seconde.
Catalyseur à l'oxyde de fer rouge	K ₂ CO ₃ activé fritté en présence d'hydrogène.

Rendement en produits oxygénés liquides - cc/m³ de H² + CO convertis.

Proportion d'eau ajoutée à l'eau produite.....	aucune.	1 : 1
Eau totale dans le produit, cc/m ³	132	258
% de conversion H ² + CO.....	95,6	93,1
Huile produite, cc/m ³	141	134
<i>Phase aqueuse.</i>		
Alcools.....	10,1	14,3
Composés carbonylés.....	4,9	6,8
Acides.....	10,0	13,1
Esters.....	1,1	0,2
TOTAL dans la phase aqueuse.....	26,2	34,4
<i>Phase huileuse.</i>		
Alcools.....	12,6	13,2
Composés carbonylés.....	11,5	12,0
Acides.....	13,7	12,0
Esters.....	9,3	6,0
TOTAL dans la phase huileuse.....	47,1	44,7
<i>Huile totale + phases aqueuses.</i>		
Alcools.....	22,7	27,5
Composés carbonylés.....	15,5	19,7
Acides.....	23,7	25,7
Esters.....	10,4	0,2
TOTAL composés oxygénés.....	72,3	79,1

Les données ci-dessus démontrent que, par le procédé de l'invention, on obtient un rendement en alcools solubles dans l'eau d'environ 40 % supérieur par comparaison avec le procédé classique. Ce résultat s'accompagne d'une augmentation de 30 % d'acides solubles dans l'eau et d'une diminution d'environ 40 % d'esters indésirables. La quantité d'alcools et d'acides présents dans la phase huileuse formés avec et sans l'addition de vapeur n'est pas sensiblement affectée.

La description qui précède, ainsi que l'opération donnée à titre d'exemple, n'ont servi qu'à illustrer des applications et des résultats particuliers de l'invention, et il est évident que des praticiens de cette technique trouveront d'autres formes de réalisation qui resteront dans la portée de l'invention.

RÉSUMÉ :

A. Procédé pour la production d'hydrocarbures oxygénés à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On met en contact un mélange de gaz à base d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportions et dans des conditions propres à la synthèse des hydrocarbures avec un catalyseur de synthèse dans une zone de réaction catalytique, on retire dudit catalyseur un mélange contenant des produits en vapeur et gazeux de réaction et des gaz n'ayant

pas réagi, on traite le mélange ainsi retiré au moyen de vapeur d'eau avant condensation des produits en vapeurs de la réaction et on récupère un produit relativement riche en hydrocarbures oxygénés solubles dans l'eau;

2° On ajoute de la vapeur provenant d'une source située à l'extérieur de ladite masse catalysante, aux produits retirés de la masse du catalyseur, en équilibre avec le courant des vapeurs et gaz, et avant la condensation desdites vapeurs;

3° Le catalyseur activé de synthèse étant sous forme d'une masse dense fluidifiée au feu, finement divisée, on maintient un lit de catalyseur dense fluidifié dans la zone de réaction, on maintient une phase dispersée de catalyseur directement au-dessus de ladite phase dense, on retire un mélange de produits gazeux de la réaction et de gaz n'ayant pas réagi de ladite phase dense, on fait passer ce mélange dans ladite phase dispersée, on injecte de la vapeur, provenant d'une source extérieure à ladite phase dense, dans ladite phase dispersée, et on condense lesdits produits de la réaction;

4° La température de ladite phase dense est comprise entre environ 260 et 370° C et la pression entre environ 10,5 et 28 kg/m²;

5° La température maintenue dans la phase dispersée de catalyseur est sensiblement la même que celle maintenu dans la phase dense;

6° La vapeur est sensiblement sous la même pression et à la même température que les température.

et pression existant dans la zone de réaction de la phase dense;

7° On injecte la vapeur d'eau dans la phase dispersée du catalyseur approximativement au même taux que le retrait de la vapeur de la phase dense de la zone du catalyseur.

B. Procédé de fabrication d'hydrocarbures synthétiques à partir de CO et de H² en faisant monter un courant gazeux contenant à l'origine du CO et du H² à travers un lit localisé de catalyseur de synthèse d'hydrocarbures de solides finement divisés, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique à une température élevée favorisant la formation des hydrocarbures ainsi que des hydrocarbures oxygénés, lequel procédé est caractérisé par le fait qu'on augmente les quantités relatives

d'hydrocarbures oxygénés formés, en introduisant une quantité prédéterminée de vapeur d'eau dans le courant des produits chauds de la réaction aussitôt après qu'il émerge dudit lit, ladite quantité prédéterminée de vapeur d'eau présentant sensiblement les mêmes pression et température que les température et pression dudit lit localisé, on condense lesdits produits de la réaction et on récupère un produit relativement riche en hydrocarbures oxygénés solubles dans l'eau.

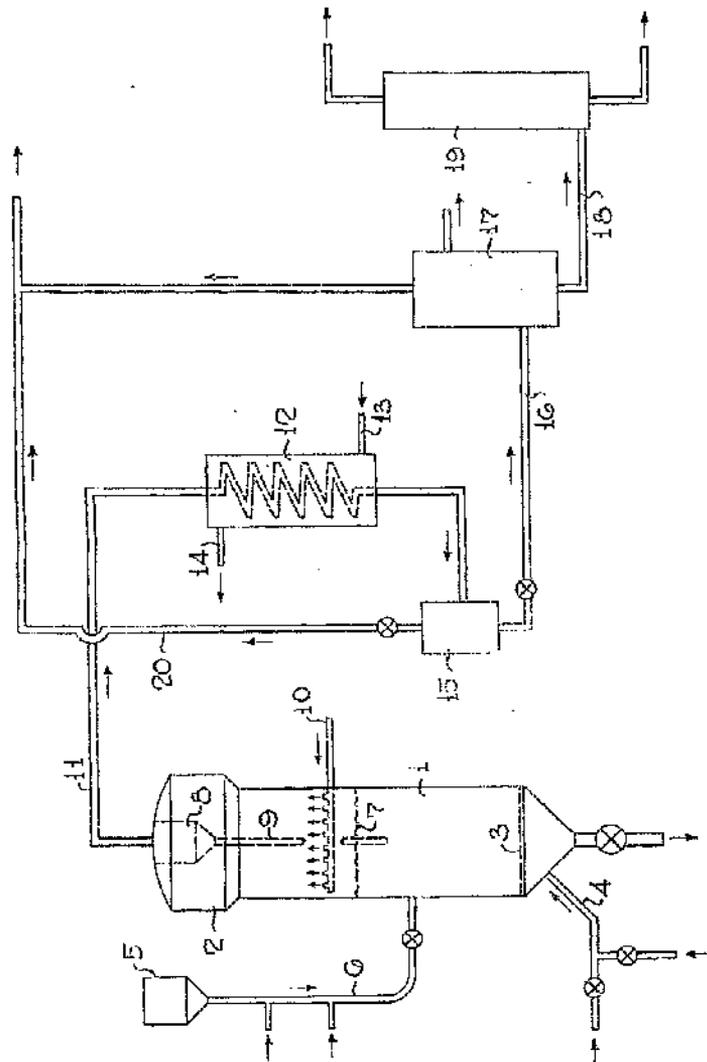
Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :
SIMONNOT, RINUY, BLONDELL et PONT.

N° 987.743

Société dite :
Standard Oil Development Company

Pl. unique



Société dite :
Standard Oil Development Company

Pl. unique

