

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 914.030

Préparation des produits de réduction des oxydes de carbone.

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

Demandé le 4 septembre 1945, à 13<sup>h</sup> 56<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 11 juin 1946. — Publié le 26 septembre 1946.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 27 décembre 1940 aux noms de MM. Eger W. MURPHY, Charles W. TYSON, Donald L. CAMPBELL et Homer Z. MARTIN. — Déclaration des déposants.)

L'invention concerne un procédé et une installation de préparation perfectionnée des produits de réduction des oxydes de carbone et plus particulièrement les procédés qui comportent les réactions de l'oxyde de carbone avec l'hydrogène, tels que les procédés de préparation du méthanol et des autres alcools, du synthol et mélanges semblables d'hydrocarbures liquides et composés oxy-organiques et la synthèse, y compris les « Kogasins » et autres produits d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides.

La préparation de ces produits de réduction de l'oxyde de carbone est déjà connue et de nombreux catalyseurs spécialement actifs dans l'accomplissement des réactions cherchées ont été décrits. Ces opérations sont généralement conduites à l'heure actuelle en faisant passer un mélange gazeux d'oxyde de carbone et/ou d'acide carbonique et d'hydrogène, en proportions et concentrations appropriées dans une chambre de réaction remplie avec un catalyseur approprié en morceaux, tablettes ou sous toute autre forme solide, ou contenant ces catalyseurs solides disposés par couches ou sur des plateaux dans la zone de réaction. Les conditions de température, de pression, de durée de contact, etc., pour la réaction, ainsi que la nature du catalyseur sont choisies suivant le type de produit qu'on désire obtenir. On opère généralement sous la pression

atmosphérique et sous pression relativement basse pour préparer les hydrocarbures et sous des pressions plus élevées, pouvant atteindre et dépasser 200 atmosphères, pour préparer les alcools et autres composés oxy-organiques, tels que les acides, esters, cétones, etc. Ces opérations exigent des installations de réaction comportant un équipement coûteux de soupapes et de canalisations, permettant d'isoler les chambres de réaction de l'installation en cours de réaction pour réactiver le catalyseur de temps en temps. En outre, des dispositifs de refroidissement compliqués et coûteux sont nécessaires pour maintenir le catalyseur à la température de réaction qui convient.

Or, un procédé perfectionné a été créé et permet d'exécuter ces réactions avec un catalyseur en particules solides en suspensions dans un courant de gaz et on fait passer cette suspension dans la zone de réaction. Le catalyseur est ainsi maintenu dans un état de mobilité active ou fluidité dans la zone de réaction en lui permettant d'entrer en contact d'une manière beaucoup plus efficace avec les réactifs gazeux, en rendant uniforme la température dans toute la zone de réaction, en améliorant la transmission de la chaleur, ainsi que le rendement en produits de meilleure qualité. Suivant une autre solution, ces opérations peuvent aussi être conduites en

faisant passer un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportions et concentrations appropriées avec le catalyseur en particules solides en suspension dans une zone de réaction. L'introduction de ce catalyseur dans le courant des réactifs gazeux, sa préparation une fois la réaction terminée et son retour dans le courant des réactifs exigent, conformément à la pratique actuellement connue, l'emploi de pièces à mouvement mécanique, telles que des pompes hélicoïdales, des distributeurs en étoile, et des installations considérables de trémies pour le catalyseur, en un ou plusieurs points du réseau de circulation du catalyseur. Ces pièces mécaniques en mouvement sont nécessaires pour introduire le catalyseur sortant d'une zone de stockage ou d'alimentation sous pression relativement basse, dans une zone de réaction ou de traitement sous pression relativement forte.

L'invention consiste dans un procédé très simple et efficace d'introduction du catalyseur dans des zones sous pression plus élevée ou à plus grande altitude, même dans le cas d'un fonctionnement continu sans qu'on ait besoin d'aucune pièce mécanique en mouvement, ce qui permet de réaliser des simplifications et économies notables dans l'installation et dans l'opération.

Plus particulièrement l'invention s'applique aux procédés dans lesquels le catalyseur solide, après avoir traversé la zone de réaction, est séparé du courant de gaz ou de vapeur et retourne ensuite dans la zone de réaction. Elle s'applique, en particulier, aux opérations dans lesquelles il convient : 1° de réactiver ou régénérer au moins une portion du catalyseur avant de le faire revenir dans la zone de réaction; ou 2° de céder ou absorber rapidement de la chaleur dans la zone de réaction dans laquelle s'accomplissent des réactions exothermiques ou endothermiques violentes. D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description qui en est donnée ci-après avec le dessin ci-joint à l'appui.

Le dessin ci-joint représente schématiquement, en élévation avec coupe partielle, une installation pouvant servir à exécuter diverses formes de réalisation de l'opération suivant l'invention et indique la circulation des produits.

On fait arriver un catalyseur solide approprié à l'état de fine division ou en poudre dans la trémie d'alimentation du catalyseur 1. Le cata-

lyseur circule de haut en bas dans une colonne 2 de grande longueur et de préférence verticale et dont la hauteur est suffisante pour fournir la pression nécessaire à sa base, ainsi qu'il sera expliqué plus loin. Un dispositif quelconque approprié sert aussi à maintenir les particules du catalyseur, dans la trémie 1 et dans la colonne 2, dans un état où elles sont facilement mobiles. On a constaté par exemple que le catalyseur en poudre fine se tasse et qu'on ne peut le faire circuler que difficilement si la surface des particules solides est exempte de gaz. Ce tassement se produit, même lorsque la poudre de catalyseur reste immobile dans une trémie en contact avec l'air ou d'autres gaz. La même poudre de catalyseur coule facilement d'une manière ressemblant exactement à celle d'un liquide, si seulement une mince couche de gaz est maintenue autour de chaque particule. Ce résultat peut être obtenu en faisant passer un faible courant d'un gaz approprié, tel qu'un gaz inerte ou un des réactifs à utiliser dans l'opération, dans la colonne 2 en un ou plusieurs points espacés, de préférence au moins en un point voisin de la partie supérieure de cette colonne, par un tuyau d'arrivée de gaz 3, qui peut également servir à faire arriver du gaz en plusieurs points autour de la base de la trémie 1, de façon à donner la certitude que le catalyseur s'y trouve en permanence à l'état fluide. L'écoulement du catalyseur dans la colonne peut également être favorisé en agitant la colonne et son contenu, par exemple en frappant l'extérieur de la colonne avec des coups assez forts pour la faire entrer en vibration, en disposant une barre vibrante ou rotative, ou autre dispositif approprié, pour agiter ou secouer le catalyseur à l'intérieur de la colonne 2, ou en admettant le gaz par le tuyau 3 par pulsations, de façon à provoquer la vibration directe de la colonne du catalyseur. Ces dispositifs provoquant une vibration par un moyen mécanique sont surtout avantageux avec les catalyseurs solides à particules relativement grosses. S'il s'agit de catalyseurs en poudre fine, il y a lieu de faire arriver une quantité de gaz suffisante pour maintenir une pellicule de gaz autour de chaque particule de catalyseur dans la zone de pression maximum. Dans ces conditions, on obtient généralement un écoulement satisfaisant de ces poudres de catalyseurs sans prendre aucune mesure pour les agiter.

L'installation représentée sur le dessin est

destinée à être utilisée avec ces catalyseurs en poudre fine. Cependant il doit être bien entendu qu'on peut également employer des catalyseurs dont les particules sont beaucoup plus grosses.

5 On a constaté qu'il était possible, en employant une colonne du type décrit, contenant un catalyseur solide à l'état de fine division, mobile ou fluidifié, d'obtenir une charge à la base de la colonne semblable à une charge hydraulique ou hydrostatique d'une colonne de fluide, cette charge étant directement fonction de la densité de la poudre du catalyseur et de la hauteur de la colonne. Par exemple, si on emploie un catalyseur formé de particules solides, de grosseurs passant au tamis d'environ 210 à environ 425 mailles, d'argile activée sur laquelle sont déposés des oxydes métalliques du groupe du fer, la pression qu'on peut obtenir avec la colonne en question est d'environ 0,046 à 20 0,029 kg/cm<sup>2</sup> de hauteur de la colonne.

Ce dispositif est particulièrement efficace pour faire arriver le catalyseur, d'une manière intermittente ou continue, dans une zone de réaction sans qu'il soit nécessaire d'utiliser à cet effet une installation quelconque comportant des pièces en mouvement, qui viennent en contact avec le catalyseur. Les distributeurs en étoile, les boîtes d'insufflation, les pompes à piston plongeur et hélicoïdales du type Fuller Kinyon, du type utilisé jusqu'à présent à cet effet, sont supprimés en conséquence.

L'extrémité inférieure de la colonne 2 comporte une soupape appropriée 4, qui sert à régler le débit de catalyseur sortant de la colonne. Une soupape à tiroir ordinaire comportant un tiroir percé d'un tron, dont la position peut être réglée pour déterminer les dimensions de l'orifice à travers lequel la poudre passe, convient à cet effet, quoiqu'on puisse employer d'autres types de soupapes. Cette soupape peut être commandée à la main ou automatiquement, par exemple par le niveau existant dans la trémie 1, ou par un tube de Venturi ou autre type de mesureur de débit disposé dans le courant de réactifs gazeux ou dans la suspension du catalyseur entrant dans la zone de réaction décrite plus loin ou en sortant. Une chute de pression au passage de la soupape 4 d'environ 0,14 à environ 0,35 kg/cm<sup>2</sup> est généralement nécessaire pour régler d'une manière satisfaisante l'écoulement du catalyseur en poudre. La soupape 4 peut aussi être réglée de façon à éviter la rup-

ture de la continuité de la matière en poudre dans le tuyau vertical 2, en raison d'une brusque augmentation de pression, ou pour toute autre cause. A cet effet, on peut provoquer la fermeture rapide de la soupape lorsque le niveau de la matière en poudre dans la trémie 1 s'abaisse au-dessous d'un certain niveau déterminé ou dans le cas où la chute de pression au passage de la soupape 4 tombe au-dessous d'une certaine valeur. D'autres indications de conditions anormales peuvent aussi servir à provoquer la fermeture de la soupape 4.

On dispose de préférence une seconde soupape de sûreté 5 à titre de précaution pour empêcher les gaz d'entraînement dont il sera question plus loin de passer de bas en haut dans le tuyau vertical. Cette soupape peut fonctionner automatiquement et se fermer lorsque le niveau de la poudre dans la trémie 1 tombe au-dessous d'une hauteur déterminée ou elle peut être construite de façon à se fermer automatiquement, lorsque la pression au-dessous de la soupape 4 devient voisine de, ou égale à, la pression au-dessus de cette soupape.

Le catalyseur en poudre, sortant ainsi du bas de la colonne 2 par la soupape 4, passe dans une chambre de mélange 6 dans laquelle on fait arriver, par un tuyau 7, un gaz approprié, soit un gaz inerte soit de préférence un ou plusieurs des réactifs à utiliser dans l'opération. Ce gaz arrive en quantité et à une vitesse suffisantes pour entraîner à peu près complètement le catalyseur, puis cette suspension passe, sous forme de courant s'écoulant librement, dans un tuyau quelconque ou autre conduite appropriée, pour arriver dans la chambre de réaction 8. La suspension de catalyseur sortant de la chambre de mélange 6, peut aussi subir un traitement préliminaire approprié quelconque, tel qu'un chauffage, un refroidissement, et/ou un mélange avec d'autres réactifs avant de pénétrer dans la chambre de réaction 8. Par exemple, on peut faire passer la suspension de catalyseur sortant de la zone de mélange 6 par un tuyau 9 et un serpentín de chauffage ou de refroidissement 10, puis par un tuyau 11 dans la chambre de réaction 8.

Quoiqu'on puisse faire passer le catalyseur de bas en haut ou de haut en bas dans la zone de réaction 8, on introduit de préférence la suspension du catalyseur dans la portion inférieure de la chambre de réaction et on l'y fait circuler de bas en haut. En opérant de cette manière, les

particules du catalyseur les plus lourdes restent en arrière, dans les gaz ou vapeurs de suspension moins denses et la concentration en catalyseur dans la zone de réaction est ainsi sensiblement plus forte que dans la suspension du catalyseur qui y pénètre. De même, on préfère généralement faire passer les gaz et/ou les vapeurs (le terme gaz est utilisé au cours de cette description pour désigner un état gazeux comprenant à la fois les produits normalement gazeux et les vapeurs des liquides) de bas en haut dans la zone de réaction à une vitesse telle que les particules de catalyseur solide y soient en suspension partielle dans un état de grande mobilité et de vibration et que, par suite, la masse des particules de catalyseur ait l'aspect fortement turbulent d'un liquide bouillant. Il faut pour cela que la vitesse moyenne de bas en haut du gaz dans la zone de réaction soit insuffisante pour chasser rapidement la totalité du catalyseur de la zone de réaction, mais soit suffisante pour entraîner vers le haut une suspension du catalyseur contenant la même quantité de catalyseur par unité de temps que la suspension arrivant à la partie inférieure de la chambre de réaction.

La température de la zone de réaction peut être réglée par la quantité et la température des matières qui y arrivent et/ou par échange de chaleur par les parois. Etant donné que dans les opérations suivant l'invention, les réactions sont généralement exothermiques et qu'une forte augmentation de température dans la zone de réaction doit être évitée, de grandes quantités du catalyseur et/ou des gaz de recyclage peuvent être refroidis et recyclés dans la zone de réaction et des échangeurs de chaleur, tels que des tubes de circulation de fluides réfrigérants, tels que l'eau, peuvent être prévus. La chambre de réaction peut aussi être construite sous forme de récipient de grande longueur et de faible section, ou de tube, ou même de plusieurs tubes montés en parallèle, avec dispositif d'absorption de la chaleur par leurs parois.

Les produits de la réaction et le catalyseur en suspension dans ces produits sortent de la chambre de la réaction par le tuyau 12 et passent dans une zone de séparation du catalyseur 13, qui peut être construite sous forme de séparateur cyclone centrifuge ou de tout autre type. Dans le cas où les produits formés dans les conditions de la réaction sont liquides, on peut faire passer la suspension du catalyseur dans

une zone de chauffage 14 pour y vaporiser partiellement ou complètement ces produits et améliorer ainsi le fonctionnement du séparateur 13. Les produits gazeux sortent par le tuyau 14' et peuvent passer par un ou plusieurs séparateurs cyclone secondaires 15 et/ou dispositifs de précipitation électriques ou filtres, pour éliminer un supplément de catalyseur, puis dans le réfrigérant du produit 16 et dans un récipient de séparation 17, dont les produits liquides sortent par le tuyau 18 et les gaz non condensés par le tuyau 19. On peut faire passer ces gaz dans une installation d'absorption, désignée schématiquement par 20, pour y recueillir les produits liquides volatils légers avec du charbon de bois activé ou autre absorbant liquide approprié ou solvant liquide. Ces produits liquides recueillis peuvent sortir par le tuyau 21 et les gaz résiduels par le tuyau 22. Ces gaz peuvent être éliminés de l'installation ou recyclés à volonté par la pompe 23 et le tuyau 24.

Le catalyseur séparé des produits gazeux dans la zone de séparation 13 peut passer de haut en bas dans une colonne d'épuration 25 à contre courant avec de la vapeur, un gaz inerte ou tout autre gaz d'épuration approprié, arrivant par le tuyau 26 et dans une trémie quelconque appropriée. Pour rendre l'opération plus commode, on fait revenir le catalyseur de préférence dans la trémie 1, quoiqu'on puisse aussi se servir d'une trémie séparée communiquant avec un dispositif séparé faisant arriver le catalyseur au traitement de régénération. On peut aussi faire revenir dans la trémie 1 le catalyseur séparé dans le séparateur secondaire 15, par exemple en le faisant couler par la gravité par le tuyau 56, qui arrive au-dessous du niveau du catalyseur dans la trémie 1.

La régénération des catalyseurs utilisés dans les opérations de réduction de l'oxyde de carbone consiste généralement dans l'élimination des impuretés carbonées et autres déposées sur le catalyseur. De même, les catalyseurs utilisés dans la synthèse des hydrocarbures liquides se recouvrent généralement de notables quantités d'hydrocarbures normalement solides ou de paraffine qui peuvent être éliminées par réduction par l'hydrogène ou peuvent être séparées par extraction du catalyseur par des solvants liquides appropriés, tels que les essences de naphtes solvantes naphthéniques ou aromatiques ou des gas oils. En conséquence le catalyseur peut subir

plusieurs traitements différents pour sa régénération, l'un d'eux seulement étant représenté sur le dessin pour simplifier, étant entendu que des traitements supplémentaires avec d'autres gaz, semblables au traitement décrit, peuvent être subis en série et qu'un traitement d'extraction par un solvant peut remplacer ou précéder le traitement de régénération représenté.

On peut faire passer le catalyseur dans la zone de régénération en sortant de la trémie 1 au moyen d'une seconde colonne 27, qui peut être construite et fonctionner de la même manière que la colonne 2 et comporter un tuyau d'arrivée de gaz 28 servant à maintenir le catalyseur à l'état de mobilité, avec une ou plusieurs soupapes 29 réglant l'admission du catalyseur dans la chambre de mélange 30. La soupape 29 peut être disposée de façon à se fermer en cas d'augmentation brusque de la pression ou d'autres conditions anormales, de la manière décrite ci-dessus à propos de la soupape 4. On peut aussi disposer une soupape de sûreté semblable à la soupape 5.

On fait arriver un courant d'un gaz de régénération, tel que l'hydrogène, ou l'hydrogène dilué avec de l'azote ou d'autres gaz inertes, dans la chambre de mélange 30 par le tuyau 32, et on fait passer la suspension du catalyseur épuisé par le tuyau 33 et par l'appareil de chauffage ou de refroidissement 34, si ce traitement est nécessaire, puis dans la partie inférieure de la zone de régénération 35, qui peut être construite et fonctionner de la même manière que la zone de réaction 8, des dispositifs appropriés servant également à chauffer ou à refroidir la zone de régénération, s'il y a lieu. Le catalyseur régénéré et les gaz sortant de la chambre de régénération 35 par le tuyau 36 passent dans une zone de séparation et d'épuration du catalyseur 37, les gaz passant dans un ou plusieurs séparateurs secondaires 38 du catalyseur, puis s'échappant par le tuyau 39 ou étant recyclés dans la zone de régénération, s'il y a lieu. Le catalyseur régénéré se rassemble dans une trémie 40, qui comporte aussi une colonne 41 et un tuyau d'arrivée de gaz 42 ou autre dispositif approprié servant à maintenir le catalyseur à l'état de mobilité dans la colonne, de la manière décrite ci-dessus à propos de la trémie 1 et de la colonne 2, et qui fonctionne de la même manière. La hauteur de la colonne 41 est choisie de façon à établir une charge à sa partie inférieure suffisante pour

permettre au catalyseur de revenir dans la trémie 1 en passant par la chambre de réaction 8, ce résultat étant obtenu par un gaz approprié tel que l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, qui arrive à cet effet par le tuyau 43.

Il peut aussi être avantageux de recycler une portion du catalyseur de la trémie 40 en le faisant passer dans la chambre de régénération 35, pour compléter la régénération du catalyseur et/ou contribuer au réglage de la température dans la zone de régénération. A cet effet, la trémie du catalyseur régénéré 40 peut comporter une seconde colonne 44, qui peut être construite et fonctionner de la même manière que la colonne d'alimentation du catalyseur 1 et peut comporter un tuyau d'arrivée de gaz 45 servant à maintenir le catalyseur à l'état de mobilité. Cette colonne doit avoir une hauteur suffisante pour établir une charge à sa base assez forte pour permettre au catalyseur de revenir dans la trémie 40 en passant par la chambre de régénération 35, ce résultat étant obtenu par un courant d'un gaz de régénération approprié, arrivant par le tuyau 46 dans la chambre de mélange 47, d'où la suspension du catalyseur peut passer par le tuyau 48 dans le tuyau 33 ou directement dans la chambre de régénération 35. Le réglage de la température dans la chambre de régénération 35 peut être obtenu d'une manière appropriée en chauffant ou refroidissant le courant passant dans le serpentin 34. Dans ces conditions, une partie du catalyseur régénéré peut être recyclée dans la chambre de régénération 35 par le tuyau 48 et le reste peut passer dans la zone de réaction 8 par les tuyaux 49, 9 et 11. Un dispositif approprié de réglage de la température, tel qu'un appareil de chauffage ou de refroidissement 10, peut servir à maintenir une température appropriée dans la chambre de réaction 8. Du catalyseur frais peut aussi être introduit dans les trémies 1 ou 40 pour compenser les pertes de catalyseur et les quantités éventuelles de catalyseur pouvant être éliminées de l'installation pour subir une régénération plus complète.

Les diverses colonnes d'alimentation en catalyseurs décrites ci-dessus ont de préférence une hauteur suffisante pour assurer une circulation continue du catalyseur dans l'installation par les gaz de suspension, de la manière indiquée, la hauteur de chaque colonne étant au moins

suffisante pour compenser la chute de pression qui résulte du passage de la suspension du catalyseur dans une soupape de réglage quelconque à la base de cette colonne et dans les installations de réaction et/ou de régénération pour arriver à la colonne d'alimentation suivante du catalyseur dans le circuit. La colonne peut avoir une hauteur supplémentaire, s'il y a lieu, pour augmenter la pression dans les zones de réaction et/ou de régénération. La trémie d'alimentation du catalyseur au sommet de chaque colonne d'alimentation peut être sensiblement à la pression atmosphérique ou, en particulier, lorsque les réactions impliquant l'emploi du catalyseur s'accomplissent à une pression supérieure à la pression atmosphérique, les circuits entiers du catalyseur peuvent fonctionner sous forme de systèmes fermés et les gaz peuvent être ainsi séparés du catalyseur pratiquement sous la même pression que les pressions respectives de la réaction ou de la régénération.

Les réactifs, catalyseurs et conditions de fonctionnement dans l'installation décrite ci-dessus sont évidemment variables suivant la nature des produits qu'on désire obtenir, ces conditions étant généralement déjà connues. Par exemple, pour effectuer la synthèse des hydrocarbures, en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, la réaction s'accomplit de préférence sensiblement à la pression atmosphérique ou à une pression modérée, avec des catalyseurs contenant du cobalt, fer, nickel ou cuivre métallique, qui peuvent être mélangés avec des accélérateurs, tels que les oxydes de chrome, zinc, aluminium, magnésium, manganèse et les métaux des terres rares, et qui peuvent être déposés sur des supports siliceux, tels que le kieselguhr, la pierre ponce et les gels synthétiques, tels que les hydrates de silice et/ou d'alumine. De préférence, les gaz sont sensiblement dépourvus de soufre et d'oxygène et sont introduits dans la zone de réaction, par exemple, en proportion d'environ 1 mol d'oxyde de carbone pour 2 mols d'hydrogène, la charge gazeuse totale contenant par exemple environ 24 % d'oxyde de carbone et 48 % d'hydrogène, le complément étant de l'azote ou d'autres gaz sensiblement inertes qui peuvent contenir de faibles quantités de gaz carbonique. La chambre de réaction peut être maintenue sous une pression comprise entre 1 et 20 atmosphères environ et à une température comprise entre 177 et 221°C avec des cataly-

seurs contenant des composés de cobalt et de magnésium. Avec des catalyseurs contenant du fer, la pression peut être comprise entre 1 et 100 55 atmosphères et la température entre 289 et 343°C. En général les températures auxquelles on opère sont comprises entre 177 et 371°C suivant la nature du catalyseur et les conditions dans lesquelles on opère. La recirculation dans 60 la zone de réaction des produits gazeux non condensés peut servir à augmenter la conversion et/ou à favoriser le réglage de la température. La quantité de gaz de recyclage, en particulier dans ce dernier but, est déterminée par la quantité de catalyseur et par la forme de construction de l'échangeur de chaleur de la chambre de réaction. Dans certaines conditions, on constatera qu'il n'y a aucun avantage à recycler les gaz, car on obtient des conversions si élevées 70 par passe que la recirculation des gaz devient sans intérêt. Dans les conditions où la conversion par passe est faible, il peut être avantageux de recycler une quantité de gaz égale à dix fois ou davantage le poids du gaz frais de la charge. 75 Dans ce cas, le gaz de recyclage peut servir à maintenir le catalyseur en suspension et on peut le faire passer par le tuyau 24 pour arriver dans le tuyau 7 et/ou le tuyau 43. La quantité de catalyseur introduite dans la zone de réaction 80 est généralement comprise entre environ 1,6 et 404 kg. par mètre cube (dans les conditions de la réaction) de la totalité des gaz de la charge et de recyclage. La durée la plus avantageuse de la réaction des gaz pendant leur passage dans la zone de réaction est comprise généralement 85 entre environ 1/2 seconde et 2 minutes.

Cette réaction est fortement exothermique et on a rencontré de grandes difficultés dans le fonctionnement normal pour empêcher les points 90 chauds localisés et la surchauffe du catalyseur et un important avantage du procédé suivant l'invention consiste dans l'uniformité de la température qui est maintenue de façon constante dans toute la chambre de réaction lorsqu'on 95 opère avec une suspension de catalyseur maintenue de la manière décrite ci-dessus. Dès que la réaction est mise en train, on constate que la température est uniforme à quelques degrés près dans toutes les parties de la chambre de réaction, en raison de l'extrême turbulence qui existe dans la suspension du catalyseur dans cette chambre, même si le catalyseur et/ou les gaz, frais ou recyclés, sont introduits, dans les deux

cas, à une température beaucoup plus basse. Bien entendu, il convient que dans ce cas la température moyenne soit suffisamment élevée dans la chambre de réaction pour que la réaction y progresse avec certitude. Des mesures appropriées sont évidemment nécessaires pour absorber la chaleur dégagée par la réaction afin d'éviter une surchauffe générale de la chambre de réaction. Ce résultat peut être obtenu en faisant arriver une suspension relativement froide de catalyseur et de gaz dans la zone de réaction, en y faisant arriver du gaz de recyclage froid et/ou en disposant des surfaces d'échange de chaleur dans la zone de réaction, telles que des tubes ou serpentins dans lesquels on fait circuler de l'eau ou tout autre fluide réfrigérant approprié.

La régénération des catalyseurs utilisés dans la synthèse des hydrocarbures peut s'effectuer rapidement en faisant subir aux catalyseurs un traitement par l'hydrogène, à une température de préférence légèrement supérieure à celle de la réaction de synthèse, par exemple de l'ordre de 260 à 371°C ou plus élevé.

L'exemple suivant a pour but d'indiquer un procédé approprié suivant l'invention et convenant à la préparation d'un hydrocarbure synthétique, combustible pour moteur, en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. L'opération est décrite en tant que s'exécutant dans l'installation représentée sur le dessin.

*Exemple 1.* — On introduit dans la trémie 1 et la colonne 2 un catalyseur en poudre fine du type Fischer-Tropsch consistant en 30% environ de cobalt, et un accélérateur formé par un oxyde métallique déposé sur le kieselguhr et ayant une densité apparente d'environ 0 kg. 488 par litre et dont les particules ont une grosseur comprise entre 10 et 50 microns. Cette colonne a environ 40 m. de hauteur, établissant ainsi une pression à la base au-dessus de la soupape 4, d'environ 1,97 kg/cm<sup>2</sup> abs, la trémie 1 étant à une pression au manomètre d'environ 0,2 kg/cm<sup>2</sup>. Bien entendu, la pression exacte obtenue avec une colonne d'une hauteur donnée varie dans une certaine mesure avec la nature du catalyseur et avec la quantité de gaz fluidifiant introduit dans la colonne. On fait passer une faible quantité d'hydrogène dans la colonne par le tuyau 3 pour maintenir le catalyseur dans un état analogue à celui d'un fluide. La quantité de gaz fluidifiant introduite doit être suffisante pour maintenir une pellicule de gaz autour de chaque particule

du catalyseur dans la zone de pression maximum. En général, il faut une quantité minimum d'environ 1,9 à 2,5 litres de gaz (dans les conditions existant dans la colonne) par kg de catalyseur. Le catalyseur sortant de la base de la colonne s'écoule dans la chambre C dans laquelle il se mélange avec le gaz de la charge contenant 95 % d'hydrogène et d'oxyde de carbone en proportion de 2 : 1 et dépourvu de soufre sous une forme quelconque et arrivant sous une pression d'environ 1,62 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre, permettant ainsi une perte de charge d'environ 0,35 kg/cm<sup>2</sup> au passage de la soupape de réglage 4. On fait passer le mélange par le serpentin 10, qui sert, au début, de serpentin de chauffage de façon à faire démarrer la réaction, puis de serpentin de refroidissement, et ensuite dans la partie inférieure de la chambre de réaction 8. La température dans la zone de réaction est maintenue à environ 210°C de la manière qui sera décrite ci-dessous. Le mélange de catalyseur de produits et de gaz de la réaction, sort de la chambre de réaction par le tuyau 12 et le catalyseur se sépare des produits gazeux dans le séparateur 13 et dans l'épurateur 25 dans lequel l'hydrogène est introduit à titre de gaz d'épuration par le tuyau 26. Puis ce mélange gazeux traverse un condenseur 16 et arrive dans un séparateur 17 d'où les fractions condensées sont évacuées et les vapeurs des produits liquides restant dans le gaz sont éliminées dans le dispositif d'absorption 20. Lorsqu'on opère dans les conditions de cet exemple, le degré de transformation obtenu est si élevé qu'il n'est généralement pas nécessaire de faire recirculer les gaz.

Le catalyseur revenant dans la trémie 1 est recyclé dans la chambre de réaction 8 avec ou sans traitement de régénération. On constate qu'il est avantageux de régénérer le catalyseur de temps en temps et un procédé approprié à cet effet consiste à faire passer une partie du catalyseur recyclé dans une chambre de régénération 35, qui fonctionne d'une manière continue. Le catalyseur sortant de la colonne 27 est ainsi entraîné dans un courant d'hydrogène arrivant par le tuyau 32 et ce courant passe par le tuyau 33, par la zone de régénération 35 et arrive dans la trémie 40, d'où une charge suffisante existant dans la colonne 41 le fait passer, avec les gaz de réaction arrivant par le tuyau 43, par le tuyau 49, le réfrigérant 10 et le fait reve-

nir par la chambre de réaction 8 dans la trémie 1. La chambre de régénération est maintenue à une température d'environ 300°C en apportant ou soustrayant de la chaleur dans le serpentin 34 et/ou par la recirculation du catalyseur venant de la colonne 44.

Lorsqu'on opère de cette manière dans des conditions continues, la chaleur de la réaction est absorbée dans une large mesure par le catalyseur et éliminée de l'installation par le réfrigérant 10 qui peut être construit sous forme de chaudière à chaleurs perdues génératrice de vapeur. La circulation du catalyseur dans la zone de réaction étant de 1.520 tonnes par heure et le débit de gaz de synthèse étant de 960.000 m<sup>3</sup> par jour (dans les conditions normales) à 38°C environ et le catalyseur étant introduit à 150°C environ, le mélange de catalyseur et de gaz de synthèse entre dans la zone de réaction à 147°C environ et la chaleur de la réaction maintient dans toute cette zone une température uniforme de 210°C environ. Les produits sortant de la chambre de réaction 8 par le tuyau 12 peuvent passer directement dans le séparateur 13 ou peuvent être chauffés à une température d'environ 232 à 260°C dans l'appareil de chauffage 14 pour vaporiser les produits déposés sur le catalyseur. On peut également réaliser un certain degré de cracking et de déshydrogénation des produits dans cette opération de chauffage, en obtenant ainsi des produits combustibles pour moteur possédant de meilleures caractéristiques antidétonantes. Le catalyseur recyclé sortant du tuyau vertical 2 et du tuyau 49 est refroidi vers 150°C dans le réfrigérant 10. On doit ainsi obtenir une très forte conversion, atteignant près de 95 % de la conversion théorique et fournissant un rendement d'environ 184 m<sup>3</sup> par jour d'hydrocarbures liquides, d'une densité d'environ 0,69.

Dans la synthèse du méthanol et des alcools supérieurs et composés oxy-organiques, en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on opère sous des pressions relativement plus élevées que dans la synthèse Fischer-Tropsch. Par exemple, le méthanol peut être obtenu par synthèse en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène par le procédé et l'installation décrits ci-dessus, en maintenant dans la zone de réaction une pression de l'ordre de 200 atmosphères et une température comprise entre 274° environ et 371° environ et en se servant de

catalyseurs à l'état de fine division, tels que les oxydes de cuivre, zinc, chrome, manganèse et aluminium. Les alcools supérieurs peuvent être obtenus par synthèse dans des conditions analogues, à des températures comprises entre 343° environ et 455°C environ avec des catalyseurs contenant de l'oxyde de fer et des composés alcalins, tels que l'oxyde ou le carbonate de sodium. Dans toutes les opérations effectuées sous des pressions sensiblement supérieures à la pression atmosphérique, qui exigeraient une colonne 2 d'alimentation en catalyseur de très grande hauteur pour atteindre la pression de la réaction, il est généralement préférable d'opérer en faisant fonctionner le circuit complet du catalyseur sous forme de système fermé et de ne donner aux colonnes d'alimentation en catalyseurs que la hauteur qui est nécessaire pour compenser la chute de pression qui résulte du passage de la suspension du catalyseur de la base de la colonne dans l'installation de réaction et/ou de régénération pour arriver dans la trémie suivante du catalyseur dans le circuit.

L'invention ne doit pas être considérée comme limitée aux formes de réalisation représentées et décrites qui n'ont été choisies qu'à titre d'exemple.

#### RÉSUMÉ.

Procédé continu de préparation de produits organiques intéressants par réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

1° On fait passer un courant de gaz dans un circuit de grande longueur, comprenant une zone de réaction, on exerce une pression sur ce courant de gaz au moins suffisante pour surmonter la résistance opposée par le circuit à l'écoulement de ce gaz dans les conditions existantes, on maintient une colonne verticale d'une substance catalytique solide à l'état de fine division dans une chambre d'alimentation en catalyseur, on fait arriver un gaz fluidifiant dans le catalyseur au moins dans une portion de la colonne en quantité suffisante pour y maintenir un mélange de ce fluide gazeux dans la substance catalytique solide, finement divisée, à l'état d'écoulement libre sur toute la longueur de la colonne, mais faible par rapport à celle du premier courant de gaz, on fait passer le mélange de catalyseur et de gaz fluidifiant sortant de la base de cette colonne dans le courant de gaz précité, de façon à y former une suspension de



la substance catalytique, cette colonne ayant une hauteur suffisante pour y établir une charge au-dessus de sa partie inférieure au moins égale à la charge établie sur le premier courant de gaz et suffisante pour provoquer un écoulement continu de la suspension au moins dans la zone de réaction et on fait passer la suspension de la substance catalytique dans la zone de réaction avec une quantité supplémentaire de gaz réactif nécessaire à la réaction;

2° Le procédé s'appliquant à la préparation d'un hydrocarbure liquide synthétique, on fait passer la suspension précitée de bas en haut dans la zone de réaction à une vitesse suffisante pour que le catalyseur s'y trouve à l'état turbulent, on fait sortir une suspension du catalyseur sous forme de courant gazeux de vapeur et de gaz du produit de la portion supérieure de la zone de réaction, on chauffe cette dernière suspension à une température sensiblement plus élevée que celle de la zone de réaction, on fait passer cette suspension dans une zone de séparation des matières solides située à un niveau plus élevé que le sommet de la colonne, on y sépare le catalyseur des gaz et vapeurs du produit et on fait revenir le catalyseur séparé dans la portion supérieure de la colonne;

3° On fait passer la suspension sortant de la partie inférieure de la colonne dans une zone de refroidissement;

4° On régénère d'une manière continue une portion du catalyseur séparé, on fait retourner cette portion régénérée d'une manière continue dans la zone de réaction et on fait retourner le complément du catalyseur séparé dans la portion supérieure de la colonne;

5° On fait arriver une autre portion du catalyseur séparé dans la portion supérieure d'une seconde colonne de catalyseur, on maintient cette seconde colonne de catalyseur sur toute sa longueur à l'état d'écoulement libre, on fait passer un courant de gaz de régénération dans un circuit de grande longueur comprenant une zone de régénération, on exerce une pression sur le courant de gaz de régénération au moins suffisante pour surmonter la résistance opposée par ce circuit à l'écoulement du gaz de régéné-

ration, on fait passer le catalyseur sortant de la partie inférieure de la seconde colonne dans le courant de gaz de régénération de façon à y former une suspension du catalyseur, la seconde colonne de catalyseur ayant une hauteur suffisante pour établir une charge assez forte pour faire passer le catalyseur de la partie inférieure de la seconde colonne dans le courant de gaz de régénération et provoquer un écoulement continu de cette dernière suspension, au moins à travers la zone de régénération, on fait passer cette dernière suspension dans la zone de régénération, puis dans une zone de séparation des matières solides, on y sépare le catalyseur régénéré des gaz qui l'accompagnent et on fait revenir le catalyseur régénéré dans la zone de réaction;

6° On recueille les produits de la réaction dans les vapeurs sortant de la zone de réaction et on introduit au moins une portion de la substance catalytique solide sortant de la zone de réaction dans la portion supérieure de la colonne verticale de la substance catalytique solide à l'état de fine division maintenue à l'état fluidifié;

7° La suspension passe, avec les gaz supplémentaires éventuellement nécessaires à la réaction, de bas en haut dans la zone de réaction, une portion de la substance catalytique solide sortant de la zone de réaction passe dans la portion supérieure de la colonne verticale et le reste de la substance catalytique solide sortant de la zone de réaction passe dans la portion supérieure de la seconde colonne de catalyseur;

8° On règle la température du courant de réactifs gazeux et de catalyseur entrant dans la zone de réaction par l'introduction d'une quantité suffisante de catalyseur à une température suffisamment au-dessous de celle de la réaction pour maintenir une température de réaction sensiblement constante dans la zone de réaction.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

par procuration :

Simons et Rixes.

