

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 922.493

## Procédé de fabrication d'essence.

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

Demandé le 16 février 1946, à 10<sup>h</sup> 52<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 3 février 1947. — Publié le 10 juin 1947

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 13 avril 1945, au nom de M. John C. Munday. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne la synthèse d'hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié.

5 Dans la fabrication d'essence à base d'hydrocarbures par la synthèse Fischer-Tropsch à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on a employé le type d'opération dit à couche fixe, dans lequel les corps réagissants viennent en contact dans la zone de réaction avec  
10 une couche fixe de catalyseur qui est sous forme de pilules, de granulés ou d'autres formes analogues.

15 L'un des facteurs très critiques dans la synthèse des hydrocarbures à partir de CO et d'hydrogène est la commande de la température. L'intervalle de température tolérable ne peut pas dépasser quelques degrés centigrades si on veut obtenir une bonne transformation  
20 et une longue vie du catalyseur. La réaction est fortement exothermique et il est difficile de maintenir une commande précise de la température. Dans les procédés à couche fixe  
25 de la technique antérieure, il était nécessaire d'employer des chambres de réaction à échangeur de chaleur avec le catalyseur au voisinage immédiat de surfaces refroidissantes. Même ainsi, l'épaisseur de la couche de catalyseur

30 devait être grandement limitée et variait généralement de 0,90 m à 1,50 m. Ceci est dû au fait qu'à mesure que les gaz de synthèse passent à travers la couche et sont dilués par les vapeurs du produit, la vitesse de réaction et la chaleur de réaction décroissent, ce qui a pour résultat qu'il est difficile de maintenir  
35 des températures uniformes d'un bout à l'autre d'une couche de catalyseur fixe.

Le principal objet de l'invention est de conduire la synthèse d'hydrocarbures à partir de CO et d'hydrogène dans des conditions  
40 telles qu'il règne une température sensiblement uniforme dans toute la masse du catalyseur sans égard à sa hauteur et sans employer des moyens de commande par réfrigérant coûteux tels que des chambres de réaction à  
45 échangeur de chaleur.

Un autre objet de l'invention concerne la commande du temps de contact de façon à produire la transformation maximum de  
50 corps réagissants en produit désiré.

Un autre objet de l'invention concerne la fixation des dimensions de la zone de réaction en fonction du taux de recyclage de façon à obtenir la capacité maximum d'une installation  
55 donnée.

Un autre objet encore de l'invention con-

cerne la commande de la température dans la zone de réaction par recyclage de catalyseur refroidi dans cette zone.

D'autres objets de l'invention ressortiront de la description plus détaillée ci-dessous.

Dans le dessin annexé, on a représenté schématiquement une forme d'appareil dans laquelle on peut mettre en pratique une forme de réalisation préférée de l'invention.

En se référant en détail au dessin, 1 représente un récipient ou chambre cylindrique comprenant une zone de réaction dans laquelle le gaz de synthèse est introduit par la conduite 2. Le gaz de synthèse contient du CO et de l'hydrogène dans les proportions convenables pour produire les résultats désirés. Habituellement, le rapport du CO à l'hydrogène est à peu près équimolaire quoique parfois il y ait davantage de CO présent dans les gaz de synthèse, par exemple 2 mols de CO par mol d'hydrogène. On maintient dans la chambre de réaction 1 un catalyseur à l'état de poudre ou finement divisé dont la dimension des particules leur permet de passer dans un tamis de 100 à 400 mailles mais de préférence d'environ 200 mailles.

Le gaz de synthèse introduit par la conduite 2 passe vers le haut à travers la plaque de distribution D à travers le catalyseur finement divisé. La rapidité du gaz circulant à travers le catalyseur est maintenue par commande dans les limites de 0,14 m. à 3 mètres par seconde, mais de préférence au voisinage de 0,30 m. par seconde de sorte que le catalyseur se présente sous la forme d'une masse fluide relativement dense mais fortement turbulente. Dans cet état, appelé état de sédimentation empêchée, les variations de température dans le catalyseur sont extrêmement faibles.

En réglant la quantité de catalyseur qui est présente dans la chambre de réaction, on peut fixer le niveau supérieur de la suspension dense. Au-dessus du niveau L, la quantité de catalyseur en suspension dans le gaz est grandement diminuée. Ainsi, alors que le catalyseur à l'état fluidifié et de sédimentation empêchée, en-dessous de L, peut avoir une densité de 243 grammes/dm<sup>3</sup> à 647 grammes/dm<sup>3</sup>, le catalyseur se trouvant dans l'espace de dégagement situé au-dessus de L peut avoir une densité s'abaissant jusqu'à 0,8 gramme/dm<sup>3</sup>. Le gaz est relevé de la cham-

bre de réaction par la conduite 3 après qu'on l'a fait passer à travers le séparateur 4 pour en récupérer le catalyseur entraîné.

Il est désirable de recycler le gaz se trouvant dans la conduite 3 dans la chambre de réaction 1 par la conduite 5, la soufflerie 6 et la conduite 7. Le rapport de gaz recyclé au gaz frais entrant dans la chambre de réaction doit être d'au moins 4 pour 1 et de préférence plus élevé par exemple de l'ordre de 10 pour 1 jusqu'à 50 pour 1. Le recyclage dans de tels rapports permet l'utilisation de pression et de température plus élevées dans la chambre de réaction, avec comme résultats que l'indice d'octane de l'essence produite est considérablement supérieur à celui obtenu à des pressions et des températures basses. Le fait de recycler joint à l'utilisation d'une haute pression rend également possible l'emploi de catalyseur finement divisé à l'état de sédimentation empêchée, sans entraîner des hauteurs de chambre de réaction très élevées. Par exemple, quand on emploie un catalyseur typique d'une bonne activité, avec une pression de 21 atmosphères dans la chambre de réaction 1 et un taux de recyclage de 9 pour 1, la hauteur du catalyseur dans la chambre de réaction 1 n'a besoin que d'être de 10,36 m. S'il n'y avait pas de recyclage de gaz provenant de la chambre de réaction 1 la hauteur de la chambre de réaction serait d'environ 61 mètres à 12 atmosphères, et 103,60 m. à 21 atmosphères. Ainsi, on peut voir qu'on réalise des économies dans la dimension de la chambre de réaction en observant deux facteurs critiques: 1° une pression relativement élevée telle que de 5 à 20 atmosphères et 2° un taux de recyclage dans la chambre de réaction relativement élevé.

Etant donné qu'il est hors de question d'employer des récipients de grand diamètre et d'opérer à de telles pressions, il est nécessaire d'employer un certain nombre de récipients de diamètre plus faible fonctionnant soit en série soit en parallèle quand l'installation est une installation à grande capacité pouvant traiter 160.000 litres d'huile par jour ou davantage. Néanmoins, ceci n'a pas d'effet sur la hauteur de chambre de réaction nécessaire pour un taux de recyclage donné. Par conséquent, au lieu d'utiliser une cham-

bre de réaction 1 la demanderesse utilise de préférence plusieurs de ces chambres de réaction.

Le catalyseur peut être retiré continuellement de la chambre de réaction 1 par un tuyau d'évacuation 8 et envoyé dans un réfrigérateur 9 où une partie de la chaleur est enlevée au catalyseur. Le catalyseur refroidi est alors renvoyé par la conduite 10 à la chambre de réaction 1 pour absorber de la chaleur de réaction. Une partie du catalyseur refroidi peut être lavée à l'essence solvant pour enlever les dépôts paraffiniques avant de le renvoyer à la chambre de réaction si on le désire. Des tubes réfrigérants peuvent être placés dans la phase dense de catalyseur se trouvant dans la chambre de réaction mais aux dépens du volume de celle-ci.

Une partie du refroidissement nécessaire peut être effectuée en envoyant à travers le réfrigérateur 11 le produit gazeux contenu dans la conduite 3 avant de le recycler dans la chambre de réaction par les conduites 12, 13, 5 et 7, ou par la conduite 13, l'accumulateur de produits liquides 14, et les conduites 15, 5 et 7. D'un autre côté, tenter d'effectuer tout le refroidissement de cette manière nécessite des taux de recyclage voisins de 100 pour 1 avec comme résultat le fait que la vitesse de la vapeur dans la chambre de réaction dépasse la vitesse de sédimentation empêchée du catalyseur. Dans de telles conditions, le catalyseur est soufflé hors de la chambre de réaction à moins que cette dernière ne soit reconstruite selon un nouveau plan de façon que la vitesse de la vapeur ne soit pas excessive; c'est-à-dire, la chambre de réaction doit être d'un grand diamètre dans une installation de grande importance. Par exemple, enlever toute la chaleur de réaction par recyclage à un taux élevé, par exemple de 99 pour 1, pour une installation traitant 160.000 litres par jour, nécessite une chambre de réaction ayant un diamètre de 12 mètres à 30 mètres (ce qui pour un fonctionnement à haute pression équivaut pratiquement à une impossibilité). De plus, accroître le diamètre en maintenant la même quantité de catalyseur nécessite que la phase catalyseur contenue dans la chambre de réaction n'ait qu'une épaisseur de quelques décimètres, épaisseur qui est difficile à maintenir constante dans de

bonnes conditions de sédimentation empêchée. D'un autre côté, ces difficultés sont surmontées dans la présente invention par le refroidissement direct du catalyseur et le recyclage simultané des produits à un taux de recyclage variant de 4 à 50 volumes de recyclage pour 1 volume de produit frais.

Des impuretés qui pourraient s'accumuler dans le système peuvent être enlevées en retirant du gaz de l'accumulateur le produit liquide 14 par la conduite 16. Si on le désire, ce gaz peut être purifié et renvoyé à la conduite d'admission de produit à traiter après réglage du rapport oxyde de carbone/hydrogène.

Les catalyseurs employés dans le procédé sont des types connus: par exemple, le cobalt porté par un support inerte quand on opère à des pressions et des températures relativement basses (190-218° C), mais aux pressions plus élevées (5-25 atmosphères) et aux températures plus élevées (232-343° C) qui sont préférées, les catalyseurs contenant du fer conviennent mieux étant donné qu'on produit une essence d'indice d'octane plus élevé. A la différence de l'essence provenant d'une opération à basse pression, elle peut être employée directement, sans reforming préalable, comme constituant d'essence à auto.

Pour récapituler brièvement, la demanderesse estime que les avantages de son invention sont d'opérer une synthèse Fischer du type dans lequel on emploie un catalyseur fluide à des températures et des pressions telles et un tel taux de recyclage du produit obtenu par rapport au produit à traiter frais qu'on obtient une meilleure transformation, un équipement plus économique et une meilleure commande de la température. Les problèmes résolus sont particulièrement ceux des grandes installations industrielles. Le long temps de contact nécessaire dans la réaction de synthèse nécessite un régime de gaz peu rapide même à de basses pressions. Quand on applique des pressions accrues pour opérer à des températures plus élevées et obtenir de l'essence d'indice d'octane plus élevé, les vitesses linéaires des gaz deviennent si faibles que, à moins d'employer des chambres de réaction étroites et d'une hauteur extrême, on ne peut réaliser l'empêchement de la sédimentation du catalyseur et la température

dans la chambre de réaction varie fortement. Dans le procédé de la présente invention, ces difficultés sont surmontées par le refroidissement direct du catalyseur et par le recyclage simultané des produits en relation directe avec la pression employée.

En ce qui concerne la pression et le recyclage du produit, ils coopèrent pour réduire la longueur de la distance allant de D à L comme on augmente à la fois le taux de recyclage et la pression dans la chambre de réaction. De plus, la demanderesse recommande l'emploi de 2 (ou davantage) chambres de réaction fonctionnant en parallèle ou en série de façon à réduire le diamètre nécessaire de toute chambre de réaction unique fonctionnant dans une installation industrielle d'une importance industrielle.

De nombreuses modifications de l'invention apparaissent à ceux qui sont familiers avec cette technique.

#### RÉSUMÉ.

Un procédé continu de production d'hydrocarbures à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone caractérisé par les points suivants pris séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à envoyer un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone à travers une masse de catalyseur finement divisé, fluidifié,

à maintenir le catalyseur à une température de réaction connue par refroidissement direct, à maintenir dans la chambre de réaction une pression comprise dans l'intervalle de 5 à 25 atmosphères et à maintenir le catalyseur dans un état de forte turbulence en recyclant les gaz du produit avec un taux de recyclage produit recyclé/produit à traiter frais compris entre 4 : 1 et 50 : 1;

2° Les hydrocarbures produits constituent une essence à haut indice d'octane;

3° On maintient dans la zone de réaction une température comprise entre 232° C et 343° C;

4° La commande de la température dans la zone de réaction est effectuée en retirant une partie du catalyseur de la chambre de réaction, en la refroidissant et en la ramenant à la chambre de réaction;

5° On maintient les corps réagissants dans la zone de réaction aux températures de réaction pendant un temps suffisant pour produire la transformation désirée;

6° Le catalyseur est du fer et la dimension de ses particules varie de 200 à 400 mailles.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par représentation :

SIMONOT et DIXY.

