

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 925.684

Procédé de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 16 avril 1946, à 14^h 36^m, à Paris.

Délivré le 31 mars 1947. — Publié le 10 septembre 1947.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 25 avril 1945, au nom de M. Walter G. SIKAMANN. — Déclaration du déposant.)

L'invention a principalement pour objet la synthèse des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur fluidifié, dans des conditions de fonctionnement et par des moyens ayant pour but d'augmenter le rendement.

Un objet plus particulier de l'invention consiste à maintenir une masse de catalyseur fluidifiée à l'état de forte activité, et pour rendre ce résultat plus facile à obtenir, à en éliminer les produits paraffiniques et huileux d'une manière continue et intermittente.

Le dessin ci-joint représente schématiquement une installation dans laquelle une forme de réalisation choisie de préférence de l'invention peut être mise en pratique.

Pour effectuer la synthèse des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, en présence d'une masse de catalyseur fluidifiée, il est nécessaire de limiter la quantité de paraffine ou d'huile liquide entraînée par le catalyseur, à une valeur inférieure à celle à laquelle les caractéristiques de fluidification du catalyseur subissent une influence nuisible. Pour arriver à ce résultat, on fait sortir une portion du catalyseur de la zone de réaction d'une manière continue ou intermittente, on lui fait subir un traitement de déparaffinage ou de

déshuilage, et on la fait revenir dans la chambre de réaction. L'épuration du catalyseur s'effectue par chauffage de façon à volatiliser et en éliminer les produits huileux et/ou paraffiniques.

L'élimination de l'huile ou de la paraffine du catalyseur peut s'effectuer au moyen de solvants ou par vaporisation. Ainsi qu'il a été indiqué ci-dessus, l'invention concerne l'élimination des produits huileux et paraffiniques du catalyseur par volatilisation.

Pour mettre l'invention en pratique, on effectue la réaction de synthèse et l'opération d'élimination de l'huile ou de la paraffine en deux ou plusieurs fois. A titre d'exemple de l'invention, elle est décrite en supposant que l'opération s'effectue en deux fois.

Suivant le dessin, 1 et 1a désignent une paire de chambres de réaction cylindriques verticales du type utilisé couramment dans les installations à catalyseur fluide. En général, ces chambres de réaction sont cylindriques dans leur portion principale, et comportent à la base et au sommet des portions coniques, ainsi qu'un tamis ou grille situé à la partie inférieure, à travers lequel le produit gazeux passe au moment où il pénètre dans la masse du catalyseur fluidifié. Sur le dessin, le gaz de synthèse qui consiste dans un mélange de CO et d'H₂O, dans le

quel la proportion d'H²O et de CO est d'environ 2 pour 1 en volume, entre dans l'installation par le tuyau 2, passe dans un réchauffeur 5 (s'il est nécessaire), puis pénètre dans la partie inférieure de la chambre de réaction 1, comme l'indique le dessin. Ces chambres de réaction ont été décrites antérieurement, et étant donné que leur forme et leur construction ne font pas partie de l'invention, il est inutile de les décrire ici. Les chambres de réaction 1 et 1a, fonctionnant de façon à faire sortir la masse principale du catalyseur, par leur partie inférieure, par les tuyaux respectifs 3 et 3a, et le catalyseur chaud passe dans les réfrigérants respectifs 4 et 4a, pour éliminer une portion de la chaleur exothermique dégagée dans les chambres de réaction.

Suivant l'invention, les réfrigérants peuvent être disposés dans les chambres de réaction et, dans ce cas, la circulation extérieure par les réfrigérants 4 et 4a n'existerait pas. L'état fluidifié du catalyseur est maintenu dans les chambres de réaction 1 et 1a, ainsi qu'il est connu, en réglant la vitesse nette de bas en haut des gaz ou vapeur dans l'intervalle d'environ 0,15 à 1,5 mètre par seconde, et de préférence entre 0,5 et 0,9 mètre par seconde, la grosseur des particules du catalyseur leur permettant de passer à travers des tamis de 100 à 400 mailles. Il résulte de ce débit, la formation d'une suspension à phase dense, dont la hauteur du niveau supérieur dépend de la quantité de catalyseur restant dans la chambre de réaction. Au-dessus de ce niveau supérieur de la phase dense, la teneur du catalyseur dans les gaz diminue brusquement, de sorte que les gaz de la réaction qui sortent des chambres de réaction par les tuyaux 6 et 6a ne contiennent qu'une quantité relativement faible de catalyseur. De préférence, on fait passer les gaz des tuyaux 6 et 6a dans des collecteurs de poussière, tels que des séparateurs centrifuges, ou électriques par précipitation, de façon à éliminer les dernières traces de catalyseur. Les produits de la réaction se condensent dans des réfrigérants 7 et 7a, et sont recueillis dans des réservoirs collecteurs 10 et 10a.

On remarquera que le catalyseur sortant de la chambre de réaction 1 après avoir

passé par le réfrigérant 4, passe en partie par un tuyau 12, contenant une soupape régulatrice de débit 13, et arrive dans le tuyau 2 dans lequel il se mélange avec le gaz pénétrant dans l'installation, et y forme une suspension, puis revient dans la chambre de réaction. Mais une autre portion du catalyseur passe par le tuyau 14, puis se mélange avec le produit gazeux arrivant par le tuyau 15, et forme une suspension puis passe dans un réchauffeur 20, et par le tuyau 21 dans la chambre de réaction 1a. On remarquera que les vapeurs non condensées dans le tuyau 15 peuvent contenir certaines quantités d'anhydride carbonique, et comme ce gaz est un diluant, il peut être avantageux de faire passer les vapeurs refroidies dans un épurateur 8 contenant une solution aqueuse par exemple d'hydroxyde de sodium, ou autre produit quelconque dans lequel l'anhydride carbonique est soluble, dans le but d'éliminer cet anhydride carbonique.

On remarquera également que dans une grande installation, le réchauffeur 20 peut être inutile et par suite il peut être prévu à volonté suivant les conditions. La chambre de réaction 1a fonctionne à la fois à titre de chambre de réaction de synthèse de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène non transformés sortant de la chambre de réaction 1, et à titre d'épurateur débarrassant le catalyseur de la paraffine et de l'huile déposées sur lui. Le gaz sortant de la chambre de réaction 1 est refroidi de façon à condenser les éléments lourds, de sorte qu'il peut revaporiser les éléments lourds du catalyseur sortant de la chambre de réaction 1, et cette vaporisation est facilitée du fait que la chambre de réaction 1a fonctionne sous une pression plus faible, et à une température plus élevée que la chambre de réaction 1. La séparation des produits huileux et paraffiniques du catalyseur dans la chambre de réaction 1a est encore facilitée en faisant sortir une portion du produit gazeux du réservoir 10a par le tuyau 22, en la refoulant par une pompe 23 dans un réchauffeur puis en la faisant arriver dans la chambre de réaction 1a par le tuyau 25. Le produit contenu dans le tuyau 25 entraîne en suspension le catalyseur recueilli dans le réfrigé-

rant 4a par le tuyau 26, qui comporte une soupape régulatrice du débit 27, qui permet de faire sortir le catalyseur du réfrigérant 4a et arrive dans le produit gazeux du tuyau 22, dans lequel il forme une suspension. Une autre portion du catalyseur refroidi dans le réfrigérant 4a sort par le tuyau 30, qui comporte une soupape régulatrice du débit 31, et est refoulé dans la conduite de gaz 2 dans laquelle il forme une suspension, puis pénètre dans la chambre de réaction 1 de la manière indiquée sur le dessin.

En revenant au réservoir collecteur 10a dans lequel le produit sortant de la chambre de réaction 1a est refoulé d'abord, on remarquera sur le dessin qu'un tuyau 40 part de la partie supérieure du réservoir collecteur 10a, passe dans un réfrigérant 41 et que, par suite, le produit gazeux de ce réservoir 10a peut en sortir par le tuyau 40, se refroidir et se condenser dans le réfrigérant 41

et se rassembler dans un autre réservoir collecteur 10b, qui est maintenu à une température d'environ 38° C. L'eau et le produit formés pendant l'opération sortent des réservoirs 10, 10a et 10b; l'eau sort par les tuyaux 42, 42a et 42b et le produit brut par les tuyaux 50, 50a et 50b.

Les conditions de fonctionnement sont choisies de la manière suivante. Les catalyseurs indiqués dans le tableau ci-dessous contiennent les éléments suivants. Le catalyseur de Co-Mg contient du cobalt, qui est l'élément actif, du magnésium à titre d'activant et du kieselguhr à titre de support. Par exemple, le catalyseur peut contenir 32 % de cobalt, 63 % de kieselguhr et 5 % de magnésium en poids. Le catalyseur de fer contient plus de 45 % de fer avec peut-être 5 % de métaux alcalins cuivre ou alu-

| CHAMBRE DE RÉACTION I. — LIMITES EXTRÊMES. | | | LIMITES ADOPTÉES DE PRÉFÉRENCE. | |
|---|----------|-----------|---------------------------------|--------------|
| CATALYSEUR. | Co-Mg. | Fe. | Co-Mg. | Fe. |
| 1. Température °C..... | 190-232 | 232-371 | 190-219 | 238-343 |
| 2. Pression au manomètre kg/cm ² .. | 0,7-10,5 | 3,5-35,1 | 1,05-7,38 | 7,03-21,0 |
| 3. Débit de la charge vol. CO + H ₂ /vol. cat/h..... | 50-500 | 50-1000 | 100-300 | 200-700 |
| 4. Transformation de CO %..... | 50-90 | 50-90 | 60-75 | 60-75 |
| 5. Proportion H ₂ /CO..... | 2/1 | 1 à 1,5/1 | 2/1 | 1,1 à 1,25/1 |

| CHAMBRE DE RÉACTION II. — LIMITES EXTRÊMES. | | | LIMITES ADOPTÉES DE PRÉFÉRENCE. | |
|---|---|----------|---------------------------------|-----------|
| CATALYSEUR. | Co-Mg. | Fe. | Co-Mg. | Fe. |
| 1. Température °C plus élevée que dans la chambre 1..... | 3-55 | 3-140 | 5,5-28 | 5,5-28 |
| 2. Pression au manomètre plus faible que dans la chambre 1 kg/cm ² | 0,7-10,5 | 3,5-35,1 | 1,05-7,38 | 7,03-21,0 |
| 3. Débit..... | (Gaz venant de la chambre de réaction 1, entre les limites du débit horaire indiquées pour la chambre de réaction 1). | | | |
| 4. Transformation totale de CO %.. | 65-100 | 65-100 | 79-95 | 75-95 |
| 5. Vol. gaz de recycl. vol. gaz de la charge..... | 0,5-10 | 0,5-10 | 1-5 | 1-5 |

Une autre caractéristique importante de l'invention consiste dans le fait que le volume de la chambre de réaction 1a est plus petit que celui de la chambre 1 et, de préférence, est à peu près égal au tiers de ce volume. Quoique l'opération de synthèse des hydrocarbures à partir du CO et H₂O ait

été décrite en supposant qu'elle s'effectue en deux fois, il doit être expressément entendu qu'elle peut être effectuée en trois fois ou davantage pour arriver au résultat cherché.

En résumé, l'invention est basée sur le fait que les hydrocarbures peuvent être pré-

parés par synthèse d'une manière continue en partant de CO et H²O par le procédé dit à catalyseur fluide tel qu'il a été décrit ci-dessus. Lorsqu'on traite, par ce procédé des produits liquides dans les conditions de l'opération, ils gênent ou empêchent le bon fonctionnement de l'installation parce qu'ils compromettent la fluidification du catalyseur. Par suite, pour remédier à cet inconvénient, le procédé suivant l'invention consiste à faire sortir le catalyseur de la zone de réaction d'une manière continue ou à des intervalles de durée relativement courte et à le débarrasser des produits liquides ou paraffiniques et à faire revenir le catalyseur à l'état sensiblement sec dans la zone de réaction où il se fluidifie plus facilement.

RÉSUMÉ.

- 20 Procédé continu de synthèse des hydrocarbures, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :
- 1° On refoule un mélange de CO et H²O en série dans plusieurs zones de réaction, contenant chacune une suspension dense du catalyseur fluidifié, on fait séjourner les réactifs dans les diverses zones de réaction pendant un temps suffisant pour réaliser la transformation voulue, on fait sortir une portion du catalyseur d'une zone de réaction, on élimine du catalyseur par volatilisation les produits huileux et paraffiniques en chauffant le catalyseur sorti de la zone de réaction, ou faire revenir le catalyseur ainsi traité dans la zone de réaction, on fait sortir les produits de la réaction des diverses zones de réaction, on condense et on recueille les produits liquides sortant des diverses zones;
- 2° On règle la température dans la zone de réaction en en faisant sortir une portion du catalyseur, en la refroidissant et en la faisant revenir dans la zone de réaction;
- 3° Pour faire fonctionner une installation de synthèse d'hydrocarbures d'une manière continue, qui comporte au moins deux zones de réaction contenant des masses fluidifiées de catalyseur en poudre, on charge le mélange gazeux contenant le CO et de l'hydrogène dans ces zones de réaction, on y laisse séjourner le CO et l'hydrogène en contact avec le catalyseur à la température de la réaction pendant un temps suffisant pour réaliser la transformation voulue et on maintient le catalyseur dans la première zone sensiblement exempt de produits huileux et paraffiniques en le faisant sortir de cette zone et l'introduisant dans une seconde zone de réaction, en soumettant le catalyseur dans la seconde zone de réaction à une température plus élevée que dans la première zone, de façon à en éliminer par volatilisation les produits huileux et paraffiniques, puis en faisant courir le catalyseur épuré de la seconde zone et le faisant revenir dans la première;
- 4° On introduit un produit gazeux, tels que des hydrocarbures volatils sur le catalyseur souillé dans la seconde zone pour faciliter la volatilisation des produits huileux et paraffiniques;
- 5° On fait sortir le produit de la réaction de la première zone, on le refroidit pour condenser un produit liquide et un produit gazeux, on sépare les deux produits et on introduit le produit gazeux avec le catalyseur dans la seconde zone de réaction;
- 6° La température, dans la seconde zone, est de 3 à 55° C plus élevée que dans la première zone;
- 7° La pression dans la seconde zone est de 0,7 à 35 kg./cm² plus basse que dans la première zone;
- 8° Le catalyseur est du fer métallique;
- 9° On sépare les vapeurs non condensées du produit liquide obtenu par condensation par refroidissement du produit sortant de la première zone, on purifie ces vapeurs pour éliminer l'anhydride carbonique et on fait revenir les vapeurs dans la seconde zone.

50 de la réaction pendant un temps suffisant pour réaliser la transformation voulue et on maintient le catalyseur dans la première zone sensiblement exempt de produits huileux et paraffiniques en le faisant sortir de cette zone et l'introduisant dans une seconde zone de réaction, en soumettant le catalyseur dans la seconde zone de réaction à une température plus élevée que dans la première zone, de façon à en éliminer par volatilisation les produits huileux et paraffiniques, puis en faisant courir le catalyseur épuré de la seconde zone et le faisant revenir dans la première;

65 que des hydrocarbures volatils sur le catalyseur souillé dans la seconde zone pour faciliter la volatilisation des produits huileux et paraffiniques;

70 5° On fait sortir le produit de la réaction de la première zone, on le refroidit pour condenser un produit liquide et un produit gazeux, on sépare les deux produits et on introduit le produit gazeux avec le catalyseur dans la seconde zone de réaction;

75 6° La température, dans la seconde zone, est de 3 à 55° C plus élevée que dans la première zone;

80 7° La pression dans la seconde zone est de 0,7 à 35 kg./cm² plus basse que dans la première zone;

8° Le catalyseur est du fer métallique;

85 9° On sépare les vapeurs non condensées du produit liquide obtenu par condensation par refroidissement du produit sortant de la première zone, on purifie ces vapeurs pour éliminer l'anhydride carbonique et on fait revenir les vapeurs dans la seconde zone.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINCY, BLUMBELL et PORT.

