

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — CL. 4.

N° 930.178

Traitement préalable des gaz pour la synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 3 juillet 1946, à 14^h 23^m, à Paris.

Délivré le 28 juillet 1947. — Publié le 19 janvier 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 14 décembre 1945, au nom de M. John J. Owen. — Déclaration du déposant.)

Actuellement, de nombreuses recherches sont en cours concernant le problème de la synthèse des hydrocarbures, y compris les hydrocarbures de point d'ébullition compris dans les limites de point d'ébullition de l'essence et du gas-oil, les hydrocarbures étant obtenus par synthèse de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Les publications contiennent des brevets et des comptes rendus décrivant divers procédés de réalisation d'une réaction entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène permettant d'obtenir des hydrocarbures normalement liquides. Dans beaucoup de ces procédés brevetés et non brevetés décrits dans les publications, le catalyseur employé pour cette réaction est le cobalt métallique porté sur terre d'infusoires et activé par des quantités relativement faibles de thoria. Avec le catalyseur du type cobalt, on emploie généralement un rapport de deux moles d'hydrogène par mol de CO pour le gaz d'alimentation. Il existe d'autres procédés dans lesquels le catalyseur est le fer métallique. Dans ce type d'opération, les températures et pressions employées sont un peu plus élevées que celles utilisées lorsque le catalyseur est le cobalt. Le catalyseur à base de fer donne un produit qui a un meilleur taux d'octane, et l'opération est effectuée

en utilisant un gaz d'alimentation contenant une molécule de CO par molécule d'hydrogène. Inutile de dire qu'au cours du développement du procédé de synthèse des hydrocarbures, de nombreuses difficultés ont été rencontrées. Notamment, dans l'essai de réalisation du procédé avec un catalyseur de fer pulvérisé, dans l'opération du type dit à catalyseur fluidifié, un grand nombre de difficultés ont été rencontrées, et de nombreux problèmes se sont présentés. L'un des problèmes concernant la synthèse des hydrocarbures est celui de la détérioration et de l'encrassement du catalyseur par les corps contenant du soufre et d'autres matières contaminantes contenues dans le gaz d'alimentation. Cette altération du catalyseur par la présence de soufre et autres matières dans le gaz d'alimentation provoque une plus rapide désactivation du catalyseur dans le type d'opération employant le catalyseur en masse fluidifiée que lorsque le catalyseur est utilisé sous forme de couche fixe ou stationnaire. Dans ce dernier type d'installation, la première partie de la couche de catalyseur en contact avec les gaz de réaction agit comme une « capacité de nettoyage » sur le gaz d'alimentation. Ainsi, le gaz arrive épuré aux parties de la couche fixe qu'il

traverse ultérieurement. Naturellement, la situation n'est pas la même lorsque le catalyseur se présente sous forme d'une masse fluidifiée puisque, dans ce type d'opération, comme chacun le sait, le catalyseur, du fait de sa turbulence, se trouve complètement mélangé, de sorte que les températures et le dépôt des matières indésirables sur le catalyseur sont sensiblement uniformes et homogènes dans toute la masse. En d'autres termes, l'opération du type à catalyseur fluidifié présente un problème qui, pour les raisons indiquées, n'est pas aussi gênant dans le type d'opération à couche fixe, et le présent perfectionnement concerne le traitement préalable du gaz de synthèse allant à un réacteur contenant une masse fluidifiée de catalyseur, et dans une forme de réalisation préférée, contenant une masse fluidifiée de catalyseur de fer pulvérisé.

Le but de l'invention est d'épurer le gaz d'alimentation composé d'oxyde de carbone et d'hydrogène par élimination des substances nuisibles telles que le soufre et ses composés, ainsi que des autres matières préjudiciables au catalyseur fluide employé dans la synthèse des hydrocarbures avec le gaz d'alimentation ci-dessus.

Pour réaliser les buts mentionnés ci-dessus, on traite un gaz d'alimentation pour synthèse d'hydrocarbures, contenant des impuretés, avec un métal de traitement, tel que le cuivre, dans une zone d'épuration de la charge d'alimentation, à température élevée et aux conditions expliquées plus en détail ci-après, pour éliminer du gaz d'alimentation, avant de l'envoyer en contact avec le catalyseur d'une zone de synthèse d'hydrocarbures, toutes les impuretés susceptibles d'empoisonner ce catalyseur.

Le dessin ci-annexé représente schématiquement les appareils suffisants pour illustrer la manière selon laquelle une forme préférée de l'invention peut être pratiquement réalisée.

Si l'on considère le dessin en détail, 1 représente un réacteur à fluides composé essentiellement d'un corps cylindrique ayant un fond conique et une partie supérieure en forme de dôme. Le réacteur est de préférence pourvu d'une grille, G. Pendant la réaction, le réacteur contient une suspension dense, en

turbulence, de catalyseur pulvérisé (fer ou cobalt) dans un gaz de synthèse, le gaz de synthèse arrivant au réacteur par la canalisation 13, puis traversant la grille G avant d'arriver dans le corps principal du réacteur dans lequel la vitesse superficielle du gaz est réglée de la manière connue pour former la suspension dense. Suivant la quantité, c'est-à-dire le poids effectif de catalyseur alimenté dans le réacteur, et naturellement le diamètre et la hauteur de celui-ci, la suspension dense aura un niveau supérieur situé en quelque point L, au-dessus duquel la concentration du catalyseur diminue rapidement, de sorte que les gaz obtenus sortant du réacteur par la canalisation 15 ne contiennent qu'une quantité minimum, s'ils en contiennent, de catalyseur pulvérisé. L'espace compris entre L et la canalisation de sortie 15 est un espace de dégagement S dans lequel le catalyseur se dépose par pesanteur dans l'espace compris entre G et L, et habituellement, dans la partie supérieure de l'espace de dégagement, sont disposés un certain nombre de séparateurs centrifuges C à travers lesquels les gaz obtenus sont envoyés en vue de l'élimination des fines ou des grains grossiers de catalyseur entraîné; le produit est retiré par la canalisation 15 et conduit dans le système de récupération et d'épuration (non représenté) pour obtenir les produits désirés tels que l'essence. Le catalyseur encrassé peut être retiré en 16, revivifié, refroidi et remis en cycle dans le réacteur selon un processus connu.

Puisque la principale nouveauté contenue dans la présente invention concerne le traitement préalable des gaz pour éliminer les composés du soufre et autres matières contaminantes, on place, en avant du réacteur 1, un récipient de traitement P contenant une couche (stationnaire) d'un agent métallique de traitement, tel que le cuivre, déposé ou porté sur alumine, à travers lequel on envoie par la canalisation 10 le gaz d'alimentation contaminé composé essentiellement d'oxyde de carbone et d'hydrogène. L'agent de traitement est sous forme de granules, pilules, boulettes, ou corps formés. Le gaz s'écoule en descendant à travers le lit de matière de traitement 12, il est retiré en 13 et de là envoyé dans le réacteur 1, comme précédem-

ment décrit, et dans lequel il est soumis aux conditions de température, durée de contact, pression, etc., requises pour la synthèse des hydrocarbures. Ces conditions sont connues, et données dans les publications concernant cette technique, aussi bien pour le procédé utilisant le cobalt comme catalyseur que pour le procédé employant le fer comme catalyseur.

Exemple 1. — En ce qui concerne les conditions de traitement d'épuration du gaz de synthèse, on fait passer un gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et du gaz oxyde de carbone dans le rapport volumétrique de 2 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone, sur un catalyseur contenant 65 % en poids de cuivre métallique sur 35 % en poids d'alumine et l'on obtient une diminution de la teneur en soufre indiquée au tableau ci-dessous. On a préparé le catalyseur en imprégnant de l'hydrate d'aluminium ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) avec $Cu(NO_3)_2$, en proportions permettant d'obtenir le pourcentage de cuivre métallique mentionné plus haut. On a fait sécher cet hydrate d'aluminium imprégné, puis on l'a traité à l'ammoniaque pour précipiter l'hydroxyde de cuivre, on l'a ensuite séché à nouveau avec de l'hydrogène à une température de 371° C. pendant 4 heures afin de convertir l'hydroxyde, et/ou l'oxyde, de cuivre en cuivre métallique. Puis, en employant ce catalyseur, on a fait deux essais, A et B, à des températures et taux d'alimentation différents, comme exposé ci-dessous, et l'on a obtenu les résultats suivants :

	A	B
Température à ° C.	163°	304°
V/V Hre	1.500	600
Soufre total (parties par million).		
Alimentation.....	410	400
Produit.....	3	2

$V/V/Hre$ = volume des gaz de synthèse mesurés à 0° C. et 1 atmosphère de pression par volume par heure de catalyseur.

Exemple 2. — Dans un autre essai, on a mis en contact dans le récipient P un gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans le rapport molaire 1/1, avec le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1, à une vitesse spatiale de 2.500 volumes de gaz par volume de cata-

lyseur par heure. La teneur en soufre du gaz admis était de 6 parties par million. Cette teneur s'est trouvée réduite essentiellement à zéro partie par million dans le gaz de synthèse évacué par la canalisation 13.

La désulfuration peut être effectuée à des pressions égales ou supérieures à la pression atmosphérique, que l'opération soit à couche fixe ou du type à fluide. Toutefois, le choix du catalyseur de désulfuration dépendra jusqu'à un certain point de la température et de la pression de fonctionnement du système de désulfuration, puisqu'il est nécessaire de choisir un métal qui, aux conditions de désulfuration utilisées, ne formera pas de carbonyle par réaction avec l'oxyde de carbone du gaz de synthèse à traiter. Seuls le nickel et le fer forment des carbonyles à la pression atmosphérique et ne conviendraient donc pas dans l'opération à faible pression à moins d'être utilisés à des températures supérieures à la température de décomposition de leurs carbonyles. Le carbonyle de molybdène se forme à 200° C. et 200 atmosphères, en conséquence le molybdène est un constituant satisfaisant d'une matière de désulfuration pour ce procédé lorsque l'on opère à des pressions de 1 à 50 atmosphères, par exemple. Comme les carbonyles métalliques sont instables aux températures plus élevées, en faisant fonctionner le système de désulfuration à des niveaux de température appropriés, on peut éviter la formation de carbonyle et l'on dispose d'un plus grand choix de métaux pour la désulfuration. Les métaux de traitement susceptibles d'être utilisés comme constituants du catalyseur de désulfuration sont : le cuivre, l'aluminium, le chrome, le tungstène, le manganèse, le molybdène et le vanadium.

Les nombreuses variantes tombant dans le cadre de l'invention peuvent être réalisées par les spécialistes en la matière.

RÉSUMÉ

Traitement préalable des gaz pour la synthèse des hydrocarbures, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à mettre en contact, à température élevée, la matière première d'alimentation, composée d'oxyde de carbone et d'hydrogène impurs, avec un agent solide de

traitement contenant un métal ne formant pas de carbonyle aux conditions utilisées pour l'opération, avant de la mettre en contact avec une suspension dense de catalyseur pulvérisé aux conditions requises pour la synthèse des hydrocarbures;

2° La synthèse des hydrocarbures est réalisée en présence d'un catalyseur à base de fer pulvérisé à l'état fluidifié et le traitement préalable du gaz d'alimentation est effectué par contact avec du cuivre porté sur alumine;

3° Le traitement étant appliqué à la protection contre la désactivation d'une suspension dense de catalyseur pulvérisé pendant la réaction de synthèse des hydrocarbures dans laquelle l'hydrogène et l'oxyde de carbone s'écoulent en remontant à travers cette suspension dense, on fait passer l'hydrogène et

et l'oxyde de carbone contenant du soufre, à température élevée, en contact avec un métal ne formant pas de carbonyle aux conditions de traitement, et on maintient l'oxyde de carbone et l'hydrogène en contact avec ledit métal pendant une période de temps suffisante pour éliminer sensiblement le soufre, avant d'effectuer la synthèse des hydrocarbures;

4° Le métal du catalyseur de désulfuration est un métal de la classe comprenant le cuivre, l'aluminium, le chrome, le tungstène, le manganèse, le molybdène et le vanadium;

5° Le métal de traitement est porté sur un support.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINUX, BLUNDELL et PONT.

