

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 938.437

Synthèse Fischer.

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

Demandé le 1^{er} octobre 1946, à 14^h 31^m, à Paris.

Délivré le 5 avril 1948. — Publié le 15 septembre 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 15 août 1941, au nom de M. Aaron K. REBCAR. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à l'obtention de constituants hydrocarbures à poids moléculaire relativement élevé par un procédé impliquant l'hydrogénation d'oxydes de carbone. L'invention a trait plus particulièrement à un procédé perfectionné de fonctionnement de la zone de réaction consistant à faire monter dans celle-ci les gaz de synthèse et le catalyseur pulvérisés en suspension et à introduire dans cette zone une partie recyclée du produit condensé, de préférence dans plusieurs étages de cette zone.

Il est connu, dans la partie, de faire des constituants hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule en hydrogénant des oxydes de carbone. Cette réaction s'appelle couramment synthèse Fischer. Dans ce genre d'opérations, on fait passer des gaz contenant des oxydes de carbone et de l'hydrogène dans une zone de réaction contenant un catalyseur approprié dans des conditions telles que l'on hydrogène les oxydes de carbone en donnant des constituants à point d'ébullition élevé. Quoique l'on puisse utiliser comme catalyseurs une grande gamme de substances, les catalyseurs généralement utilisés sont les métaux du groupe du fer, tels que le fer, le cobalt et le nickel, portés par des

supports appropriés, tels que le kieselguhr ou la terre à diatomées. Les températures de réaction varient également beaucoup et dépendent dans une certaine mesure du catalyseur particulier utilisé et de la nature des gaz de synthèse amenés. On peut effectuer la réaction en utilisant une température de l'ordre d'environ 150° à environ 370°. Toutefois, on a l'habitude d'effectuer la réaction à une température de l'ordre d'environ 180° à environ 210°. Dans ces réactions, il est essentiel, pour obtenir un rendement satisfaisant en produit désiré, de régler soigneusement la température de fonctionnement de façon qu'elle ne s'écarte pas sensiblement de la température de fonctionnement déterminée. Ainsi, par exemple, il est bon de régler la réaction de telle sorte que la température ne s'écarte pas de plus de 5° environ de la température opératoire désirée déterminée. De manière à maintenir ce réglage positif de la température, on a procédé de différentes façons. Par exemple, on a proposé de régler la température en absorbant la chaleur exothermique dégagée sous forme de chaleur sensible du catalyseur. On a également proposé d'enlever la chaleur de la réaction à travers les parois latérales de la chambre de réaction en faisant circuler

5 dans ces parois un fluide réfrigérant. L'invention est relative à un procédé perfectionné de réglage de réactions exothermiques de ce genre. Selon l'invention, on conduit la réaction en utilisant un catalyseur pulvérulent en suspension dans des conditions telles que l'on introduit un fluide réfrigérant, de préférence dans plusieurs étages, de la zone de réaction. Une forme de réalisation particulièrement intéressante de l'invention consiste à remettre en circulation un catalyseur fluide en vue de régler la température de la réaction et à utiliser, en combinaison avec cela, l'injection d'un fluide réfrigérant, de préférence à plusieurs étages. Le procédé de l'invention peut être facilement compris en se référant au dessin annexé qui en représente une forme de réalisation.

20 Au sujet du dessin, on a supposé, pour la description, que les gaz de synthèse traités comportent des oxydes de carbone et d'hydrogène et que la réaction est conduite dans des conditions telles que l'on obtienne des hydrocarbures bouillant dans la gamme des combustibles pour moteurs. Les gaz de synthèse fournis, comportant des oxydes de carbone et de l'hydrogène, sont introduits dans le système par un tuyau 1, ils passent dans la zone d'échange de chaleur 2, dans la zone de réchauffage 3, puis pénètrent dans le bas de la zone de réaction 4. Au préalable, on fait arriver, dans ces gaz, un catalyseur pulvérulent en suspension susceptible de catalyser la réaction, par la canalisation 5 et un dispositif 6, servant à maintenir une pression sur le catalyseur. Ces gaz montent dans la zone de réaction 4 où les conditions de température et de pression conviennent pour assurer la formation d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule. Les produits de la réaction, avec les gaz n'ayant pas réagi et le catalyseur, sortent, dans le haut de la zone de réaction, par le tuyau 7 et passent successivement dans les séparateurs de catalyseur 9, 10 et 11. Dans ceux-ci, le catalyseur se sépare et revient au réservoir principal à catalyseur 12 par les tuyaux 13, 14 et 15. Les gaz de réaction sortent du séparateur 11 par le tuyau 16 et vont à une zone de précipitation 17 où les traces

55 finales de catalyseur sont séparées des gaz et enlevées par le tuyau 18. Les gaz débarrassés du catalyseur vont dans une zone d'échange de chaleur 2 d'où ils sortent par un tuyau 18' ou bien, ils peuvent aller directement à l'appareil réfrigérant 19 par un tuyau 20. Les gaz refroidis vont dans le séparateur 21 d'où les gaz non condensés 60 sortent par le tuyau 19, et sont, de préférence recyclés avec les gaz de synthèse frais dans la zone de réaction. Afin d'empêcher une concentration des constituants inertes dans le système, on peut retirer du système une partie de ces gaz par le tuyau 50. On retire le condensat, de la zone de séparation 21, par un tuyau 23 et on le fait passer dans un séparateur à basse pression. On retire les vapeurs de la zone de séparation 24 par un tuyau 25 tandis que le produit liquide sort par un tuyau 26 et va à une zone de distillation 27. On règle, dans la zone 27, les conditions de température et de pression de manière à 75 retirer par les tuyaux 28, 29 et 30 les fractions à gammes de points d'ébullition désirées.

80 Selon l'invention, une partie du produit condensé est recyclée dans la zone de réaction et est, de préférence, introduite à plusieurs étages. Ceci s'obtient en retirant une partie du produit, soit de la zone de séparation 21 par le tuyau 31, soit de la zone de séparation 24 par le tuyau 32. Ce produit est introduit dans la zone de réaction 4 par le tuyau 32 et la pompe 34. Dans la forme de réalisation préférée de l'invention, on introduit ce produit dans la zone de réaction 4, à plusieurs étages par les tuyaux 35, 36, 37, 38, 39, 40 et 41 respectivement. Une variante particulièrement intéressante de l'invention, consiste à séparer la fraction à point d'ébullition immédiatement en-dessous de la température de réaction. Ceci s'obtient en séparant une partie du produit retiré par le tuyau 29 et en introduisant cette fraction, comme indiqué, par le tuyau 42. La fraction désirable comporte les constituants les plus lourds du produit, bouillant en-dessous de la température de la réaction. En général, il est bon que le produit ajouté à la zone de réaction, comme 100 indiqué, ait un point d'ébullition final de

2 à 5° en-dessous de la température maintenue dans la zone de réaction.

On peut modifier dans une grande mesure le procédé de l'invention. Celle-ci consiste essentiellement à faire monter les gaz de synthèse dans la zone de réaction, ces gaz contenant en suspension du catalyseur pulvérulent, et à injecter dans cette zone de réaction un liquide réfrigérant, de préférence à plusieurs étages. On peut adapter le procédé à toute réaction dans laquelle il se dégage de la chaleur exothermique et où l'on utilise un catalyseur pulvérulent en suspension. Toutefois, l'invention est particulièrement applicable dans une réaction de synthèse Fischer où il se dégage une grande quantité de chaleur et où il est essentiel de régler la température de façon positive dans une gamme étroite de température critique. On peut conduire la réaction de synthèse Fischer en utilisant une grande variété de catalyseurs et des températures et des pressions opératoires courantes. En procédant de la façon indiquée, il est possible de faire monter le catalyseur en suspension dans la zone de réaction de façon plus efficace et, en même temps, d'enlever la chaleur exothermique de la réaction à mesure qu'elle se dégage.

Il est bien entendu que, quoique la forme préférée de réalisation de l'invention comporte le recyclage d'une partie du produit, on peut, sous certaines conditions, modifier l'opération en introduisant dans la zone de réaction, de la façon décrite, d'autres liquides tels que de l'eau. Comme on l'a dit ci-

dessus, on utilise de préférence l'introduction de liquides dans la zone de réaction en combinaison avec le recyclage de catalyseur fluide.

résumé.

Procédé d'obtention d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule par une réaction impliquant l'hydrogénation des oxydes de carbone, procédé caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On fait passer les gaz de synthèse dans une zone de réaction et on y met en suspension un catalyseur pulvérulent, on retire les produits de la réaction, on les condense et on renvoie une partie du condensat à la zone de réaction ;

2° On renvoie ce condensat à plusieurs étages ;

3° Ce condensat contient les constituants à point d'ébullition le plus élevé du produit bouillant en-dessous de la température maintenue dans la zone de réaction ;

4° Ce procédé est applicable à l'obtention d'hydrocarbures bouillant dans la gamme des points d'ébullition des combustibles pour moteurs, les gaz de synthèse et le catalyseur montant dans la zone de réaction où on maintient des conditions de température et de pression donnant les hydrocarbures désirés.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

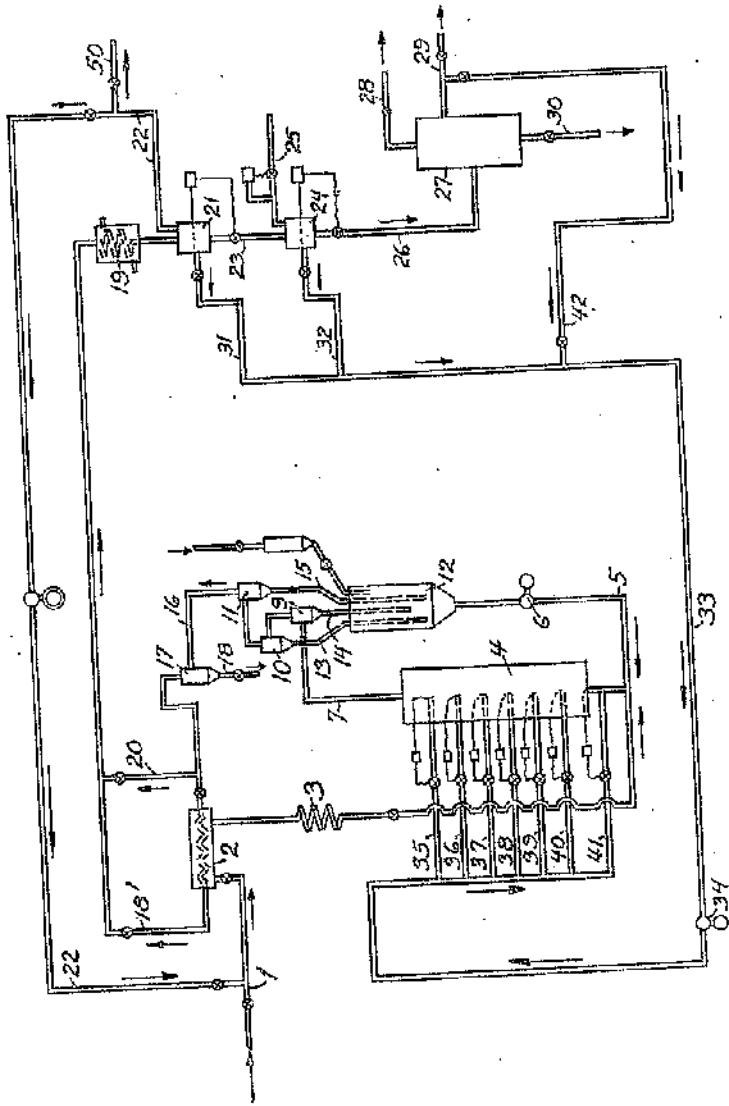
Par procuration :

SIMONOT, RIVY, BLENDALL et POY.

N° 988.437

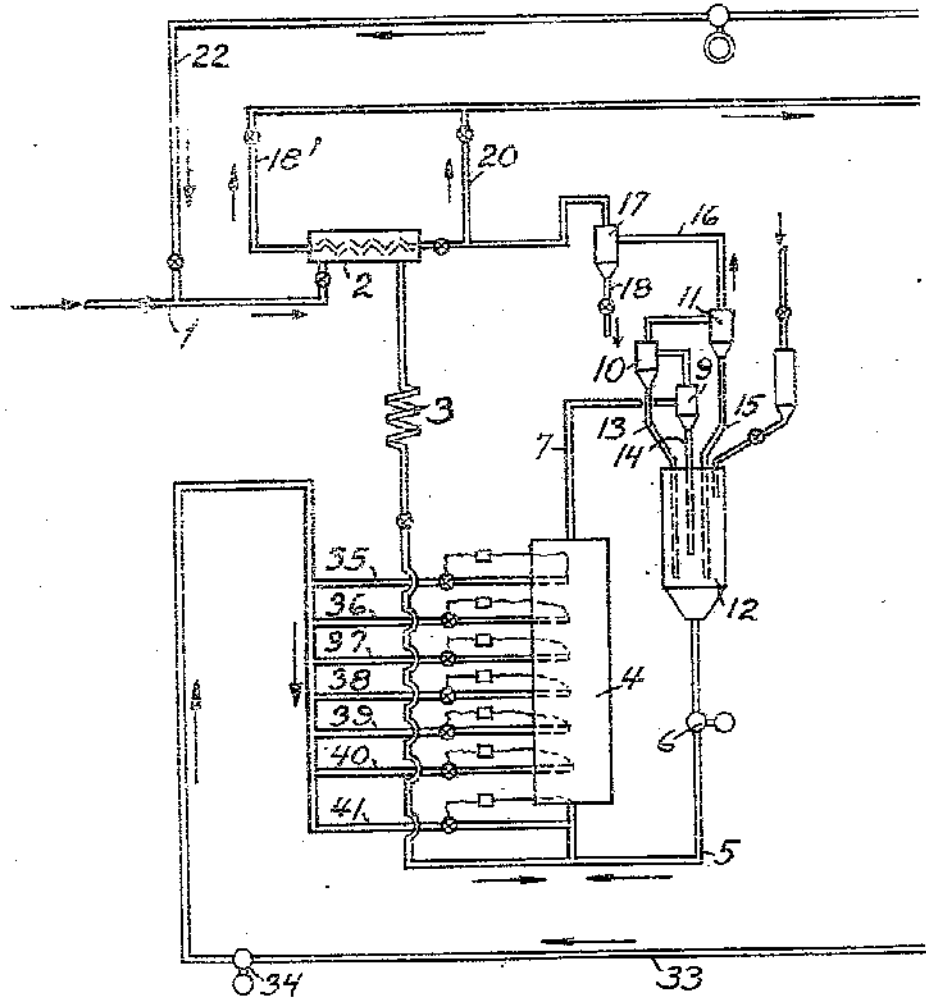
Société dite:
Standard Oil Development Company

Pl. unique



N° 938.437

Société dite:
Standard Oil Development



ciété dite :

El. unique

Development Company

