

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 943.220

## Perfectionnement dans la synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 18 septembre 1946, à 14<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 4 octobre 1948. — Publié le 2 mars 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 12 octobre 1944, au nom de M. Frank T. BARR. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la synthèse des hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. D'une manière générale, cette synthèse est connue.

5 Il y a naturellement deux méthodes générales pour effectuer cette synthèse du point de vue de l'équipement utilisé et ce sont, d'abord l'emploi de lits fixes de catalyseur, ensuite la technique dite du catalyseur fluide

10 dans laquelle le catalyseur utilisé dans le procédé est mis en suspension dans les vapeurs pendant la réaction. Les perfectionnements se rapportent à ce dernier type d'opération et, en bref, comportent le maintien d'un rapport élevé du catalyseur aux

15 gaz de synthèse dans la zone de réaction. Pour supporter le catalyseur en vue d'assurer la charge élevée requise, on emploie un gaz diluant, de préférence facilement

20 condensable du produit, de la vapeur par exemple, ainsi qu'il apparaîtra par la suite d'une manière plus complète.

La présente invention se rapporte principalement à des perfectionnements dans la

25 synthèse des hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, conduisant à la production d'hydrocarbures normalement liquides contenant des quantités substantielles de paraffines à chaîne ramifiée.

30

Elle se propose d'effectuer la synthèse de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en employant un catalyseur en suspension à l'état concentré dans les réactifs pendant le cours de la réaction.

Elle se propose aussi d'effectuer la synthèse d'hydrocarbures normalement liquides contenant des quantités substantielles de paraffines à chaînes ramifiées dans le produit brut, dans des conditions telles que le catalyseur, qui est à l'état pulvérulent, soit mis en suspension dans les réactifs pendant le cours de la réaction, et, que soit maintenu un rapport relativement élevé entre le poids du catalyseur et celui des réactifs dans la suspension, en employant un gaz diluant facilement condensable qui puisse être éliminé du produit sans difficulté, pour maintenir une suspension dense dans la zone de réaction, en quantité relativement grande par rapport aux réactifs.

Comme on l'a indiqué plus haut, dans certains procédés de synthèse des hydrocarbures supérieurs à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui utilisent la technique dite du catalyseur fluide, on doit employer des rapports élevés du catalyseur au gaz de synthèse chargé dans la zone de la réaction. On rencontre parfois des difficultés à maintenir la grande quantité de catalyseur

requise en suspension et (ou) complètement fluidifiée dans les gaz de réaction. On a proposé d'augmenter le volume du gaz par addition de gaz inertes, ce qui, bien que possible comme moyen d'améliorer la suspension du catalyseur, n'est pas désirable en raison de la quantité accrue de gaz à manipuler dans le système en vue de la récupération des produits hydrocarbures liquides à partir des gaz de synthèse non utilisés et des produits inertes.

Ainsi qu'on l'a indiqué, on a trouvé que ces difficultés peuvent être avantageusement surmontées et l'équipement pour la réalisation du procédé considérablement simplifié, par utilisation d'un gaz facilement condensable, comme la vapeur, qu'on emploie en plus du gaz de synthèse, pour aider à maintenir le catalyseur en suspension dans la zone de réaction. Dans la pratique ordinaire, le gaz de synthèse est produit à température élevée, puis refroidi, et la vapeur d'eau y contenue condensée et éliminée avant d'introduire les gaz de synthèse dans la zone de réaction.

D'une manière générale, les perfectionnements comportent, dans la préparation du gaz de synthèse, le refroidissement du gaz après sa formation (par exemple par traitement du méthane par la vapeur d'eau), le gaz de synthèse formé n'étant refroidi qu'à la température de l'opération de synthèse, c'est-à-dire environ 203 à 315° C. Le refroidissement des gaz de synthèse peut être effectué par introduction directe d'eau pulvérisée dans les gaz de synthèse chauds en formant ainsi de la vapeur d'eau, cette opération pouvant être facilement effectuée en injectant de l'eau dans le tuyau reliant le générateur de gaz de synthèse et l'appareil de réaction pour la synthèse. Si l'on emploie ce dispositif, la nécessité d'une installation séparée pour le refroidissement à la température atmosphérique est ainsi éliminée et la quantité d'eau nécessaire au refroidissement est réduite à une très faible fraction de celle antérieurement utilisée.

Le dessin annexé représente le schéma d'une installation permettant de réaliser l'invention.

Un mélange de méthane, de vapeur et d'anhydride carbonique est introduit dans

l'installation par le tuyau 1, puis chauffé dans le serpentin 3 à la température de 538° C.; les produits passent ensuite dans le tuyau 5 et sont envoyés dans l'appareil de réaction 10 pour la formation du gaz de synthèse, et contenant un catalyseur C, lequel peut être du nickel fixé sur un support comme le kaolin avec de la magnésie ou analogue comme substance accélératrice. Il est bon, dans cette synthèse, que le rapport d'oxyde de carbone et d'hydrogène formés soit de un à deux volumes. Pour obtenir ce résultat, la proportion de méthane, de vapeur et d'anhydride carbonique dans le tuyau 1 doit être d'environ 1/1.6/0,7. La pression de la vapeur, du méthane et de l'anhydride carbonique va de la pression atmosphérique à 14 kg-cm<sup>2</sup> dans la zone de réaction, et ces gaz y séjournent pendant le temps nécessaire au traitement de 50 à 400 vol. de méthane (mesuré dans les conditions normales) par volume de catalyseur et par heure. La température du catalyseur est d'environ 815° C.

Le produit est évacué à travers un support perforé G sur lequel repose le catalyseur par le tuyau d'évacuation 12 à la température d'environ 815° C. On se propose d'injecter de l'eau par le tuyau 13 dans le tuyau 12 à une dose telle que le gaz soit refroidi à une température comprise entre 203 et 315° C., puis les gaz refroidis sont alors envoyés dans l'appareil de réaction 15 pour la synthèse des hydrocarbures, contenant un catalyseur approprié C<sub>2</sub>. Ce catalyseur peut être par exemple du cobalt métallique fixé sur un support convenable comme du kieselguhr et une substance accélératrice comme de la thorine, sous forme de poudre; il est déversé par une trémie d'alimentation 17 dans le tuyau de charge 18 avec vanne de réglage 19 et déchargé dans le tuyau 12. Le tuyau 18 est muni de plusieurs ajutages 21 par lesquels on peut injecter un lent courant gazeux, de vapeur par exemple, de manière à assurer un écoulement régulier du catalyseur à travers le tuyau 18. Le catalyseur forme naturellement une suspension au sein du gaz de synthèse dans le tuyau 12 et est alors transporté dans l'appareil de réaction 15, pour la synthèse.

Comme on l'a dit, le catalyseur est sous

forme pulvérolente, de dimensions particulières correspondant au tamis de 50 à 400 mailles, mais de préférence formé pour 90 % ou davantage de particules de dimensions correspondant au tamis de 200 mailles. Le catalyseur est maintenu à l'état fluidifié, par exemple sous la forme d'une suspension dense par le flux ascendant des réactifs passant à travers la grille G<sub>2</sub> à une vitesse comprise entre 15 à 150 centimètres par seconde, de préférence entre 45 et 90 centimètres par seconde. La densité de la suspension dans l'appareil de réaction G jusqu'au point L est de 0,16 à 0,50 kilogramme par litre et la masse de catalyseur est à un état d'agitation très vive, cet état de mobilité assurant l'uniformité de la température et le mélange complet de la masse entière. La quantité de catalyseur eu égard à l'oxyde de carbone, doit être d'environ 1 kilogramme pour 0,0625 à 0,94 m<sup>3</sup> d'oxyde de carbone mesurés à 15°5 sous 1 atmosphère. On notera qu'au-dessus du niveau L, l'appareil de réaction est d'un diamètre plus large ce qui entraîne une diminution de la vitesse des gaz passant dans la partie évasée E à un point suffisamment bas pour que les gaz n'entraînent plus de catalyseur, de telle sorte que pratiquement la totalité du catalyseur reste dans l'appareil de réaction à un niveau qui ne dépasse pas L, le courant gazeux sortant de l'appareil de réaction par 20 ne contenant que très peu de catalyseur. Ce catalyseur peut être éliminé par tout procédé connu, par exemple par le passage à travers un ou plusieurs séparateurs S, par exemple des séparateurs centrifuges, précipitateurs électriques, de telle sorte que le flux gazeux est pratiquement exempt de catalyseur.

40 Il n'est pas nécessaire de décrire le procédé habituel de condensation des hydrocarbures normalement liquides et le retour de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène n'ayant pas réagi à l'appareil de réaction 15 en vue d'un traitement ultérieur, ces détails ayant été décrits et étant connus. Cet exposé contient toutefois autant de détails appartenant aux anciennes techniques qu'il sera nécessaire pour faciliter la compréhension des présents perfectionnements, et on pense qu'ils rendront l'invention plus claire et plus nette.

En vue de fournir plus de renseignements

touchant cette invention, voici un exemple caractéristique de fonctionnement.

On charge par jour dans le tuyau 1 55 707.000 m<sup>3</sup> de gaz naturel avec 906.000 kilogrammes de vapeur et 481.000 m<sup>3</sup> d'anhydride carbonique. Ce mélange est traité dans l'appareil 10 à 538° C. sous une pression manométrique d'environ 3,5 kg-cm<sup>2</sup> de manière 60 à produire par jour environ 2.830.000 m<sup>3</sup> de gaz de synthèse composé principalement d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le rapport de 2 vol. d'hydrogène pour 1 vol. d'oxyde de carbone. On injecte par le tuyau 65 15 une quantité d'eau suffisante pour réduire la température de ce gaz à 203° C. Il faut environ, pour obtenir ce résultat, 906.000 à 1.132.000 de kilogrammes d'eau par jour, la quantité exacte dépendant de la perte de 70 chaleur dans l'installation et la quantité totale de vapeur contenue dans le courant gazeux ainsi refroidi est d'environ 1.535.500 kilogrammes par jour. Il est désirable que le traitement du mélange hydrogène-oxyde de 75 carbone dans l'appareil de réaction en vue de la synthèse des huiles hydrocarburées dans l'appareil de réaction 15 se fasse à 203° C. sous une pression de 3 kg<sup>5</sup>/cm<sup>2</sup>, avec un lit de catalyseur d'un volume tel que 100 vol. 80 de gaz de synthèse sec mesuré dans les conditions normales soient dirigés à travers l'appareil de réaction par heure et par volume de catalyseur; il est en outre désirable d'éviter que la vitesse superficielle du gaz 85 réelle basée sur la quantité admise ne soit pas supérieure à 0,225 mètre par seconde, bien que cela ne soit pas la vitesse linéaire minimum à laquelle il se produise une « fluidification » satisfaisante du catalyseur, une 90 certaine réduction du volume des réactifs se produisant durant la transformation, de telle sorte que la vitesse doit être supérieure à la vitesse linéaire minimum à l'entrée du flux gazeux. Si la synthèse doit être réalisée après 95 élimination de pratiquement la totalité de la vapeur du gaz de synthèse, il faudra un appareil d'environ 8,10 mètres de diamètre et de 21,6 mètres de hauteur pour remplir ces conditions. La hauteur de l'appareil est excessive, ce qui soulève de nombreuses difficultés de conception, de construction et de fonctionnement, et il est désirable d'en réduire la hauteur. Si le gaz de synthèse con-

tenant la vapeur comme indiqué ci-dessus est envoyé directement à l'appareil de réaction 20, les conditions requises peuvent être remplies avec un appareil de réaction de 12 mètres seulement de haut et d'un diamètre de 10,8 m. Le produit sortant de l'appareil de réaction 20 est formé d'environ 477 m<sup>3</sup> par jour d'hydrocarbures normalement liquides et solides, avec une certaine quantité d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur. Le courant à la sortie est envoyé dans un refroidisseur dans lequel pratiquement la totalité de la vapeur est condensée au moyen d'un courant d'eau froide, ainsi qu'une grande partie des hydrocarbures synthétiques. Les gaz de queue peuvent alors être lavés pour récupérer un supplément d'hydrocarbures liquides et peuvent alors être remis en circuit en partie dans l'appareil 10 où ils remplaceront une quantité équivalente de gaz d'alimentation frais. Le gaz de queue restant peut être brûlé pour répondre aux exigences en calories de l'installation.

Il convient d'attirer l'attention sur le fait que l'emploi d'une quantité excessive de vapeur dans la préparation du gaz de synthèse n'est nullement indésirable, la légère augmentation de la concentration en anhydride carbonique dans le gaz de synthèse en résultant étant aisément contrebalancée par une augmentation de la température de la réaction. On peut ainsi produire un mélange de gaz de synthèse chauds avec un volume de vapeur égal à 25 à 100 % en volume de l'hydrogène + oxyde de carbone obtenus. Le gaz de synthèse chaud est refroidi à la température de la réaction de synthèse par introduction d'eau pulvérisée dans le tuyau 13, ce qui augmente la quantité de vapeur.

Ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, la présente invention consiste en un dispositif pour maintenir une plus grande quantité de catalyseur en contact avec les réactifs dans la zone de réaction qu'il ne serait autrement possible, le catalyseur étant sous forme de poudre.

Il est nécessaire d'employer des quantités de gaz supplémentaires pour maintenir la suspension à l'état fluide requis, et ce gaz supplémentaire est fourni par addition de vapeur. Toutefois la vapeur ne constitue pas un sérieux problème, puisqu'elle est facile-

ment condensable, pour ce qui concerne la purification et la récupération du produit désiré.

55

## RÉSUMÉ.

La présente invention se rapporte à la fabrication continue d'hydrocarbures de synthèse, y compris les hydrocarbures normalement liquides et est caractérisée par les six points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Cette fabrication s'effectue par réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur et le contact entre les réactifs et le catalyseur dans la zone de réaction se fait avec le catalyseur sous forme d'une suspension dense au sein d'un produit gazeux, la quantité supplémentaire de gaz nécessaire pour maintenir une grande quantité de catalyseur en suspension dans le gaz étant fournie par addition de vapeur, les réactifs séjournant dans la zone de réaction et à la température de la réaction pendant un temps suffisant pour réaliser la transformation désirée, les produits bruts formés, pratiquement libres de catalyseurs, étant ensuite soutirés de la zone de réaction, purifiés et recueillis;

2° On fait réagir un produit contenant du carbone avec de la vapeur, les produits sont refroidis à une température supérieure à la température de condensation de l'eau, puis conduits jusqu'à la zone de synthèse;

3° Les gaz de synthèse sont refroidis à une température comprise entre 203 et 315° C. avant d'être envoyés dans la zone de synthèse des hydrocarbures;

4° De l'eau est injectée dans les gaz de synthèse chauds sortant de la zone dans laquelle ils sont formés pour refroidir lesdits gaz et former de la vapeur de manière à donner un mélange capable d'assurer un rapport élevé catalyseur/CO en suspension dense dans la zone de synthèse des hydrocarbures;

5° Le catalyseur dans la zone de synthèse des hydrocarbures est sous forme d'une poudre en suspension dans un flux ascendant d'un mélange de CO, H<sup>2</sup> et de la vapeur ajoutée, la matière gazeuse étant animée d'une vitesse linéaire suffisamment faible et étant présente en volume suffisamment grand

95

100

pour permettre la formation d'une suspension dense du catalyseur au sein de la masse gazeuse;

- 5 On fabrique des hydrocarbures normalement liquides par un procédé combiné continu dans lequel une matière contenant du carbone est transformée dans un générateur de gaz à une température supérieure à 538° C. environ en un gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en proportions convenables, ce mélange de gaz est transporté par un tuyau jusqu'à un appareil de réaction maintenu à une température convenable comprise entre 203 et 315° C., et amené à réagir en présence d'un catalyseur sous forme d'un solide finement divisé maintenu à l'état fluidifié par la vitesse des gaz réagissant, les hydrocarbures liquides étant récupérés à partir du produit sortant de l'appareil de réaction, le transfert du gaz allant du générateur vers l'appareil de réaction étant affectué dans un tuyau en évitant une réduction de température à un point tel que la vapeur se condenserait et ledit tuyau laissant passer un flux continu de gaz allant dudit générateur audit appareil de réaction

à une température comprise entre 203 et 315° C. ledit gaz contenant CO et H en proportions convenables ainsi qu'une quantité de vapeur comprise entre 25 et 100 % du volume de CO + H, de manière à permettre une augmentation de la quantité de catalyseur par unité CO qui peut être maintenue à l'état fluidifié dans ledit appareil de réaction;

7° Le traitement de la matière contenant le carbone est effectué en présence d'un excès de vapeur d'eau;

8° On injecte dans le mélange de gaz quittant le générateur et à une température supérieure à 538° C. une quantité d'eau suffisante pour refroidir ledit gaz à la température désirée dans l'appareil de réaction, c'est-à-dire entre 203 et 315° C. de manière à incorporer audit gaz de 25 à 100 % de vapeur d'eau en volume du mélange de CO et de H<sup>2</sup>, le mélange étant envoyé directement à l'appareil de réaction.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

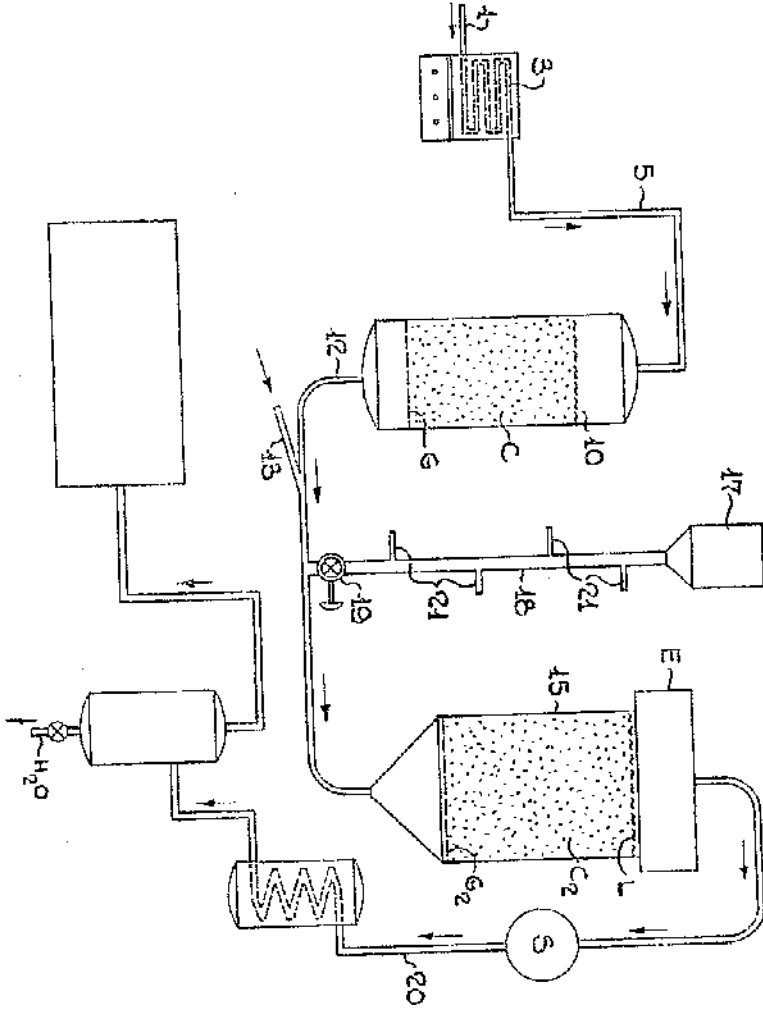
Par représentation :

SIMONNOT, RINUX, BLONDÉL et PONT.

N° 943.220

Société dite :  
Standard Oil Development Company

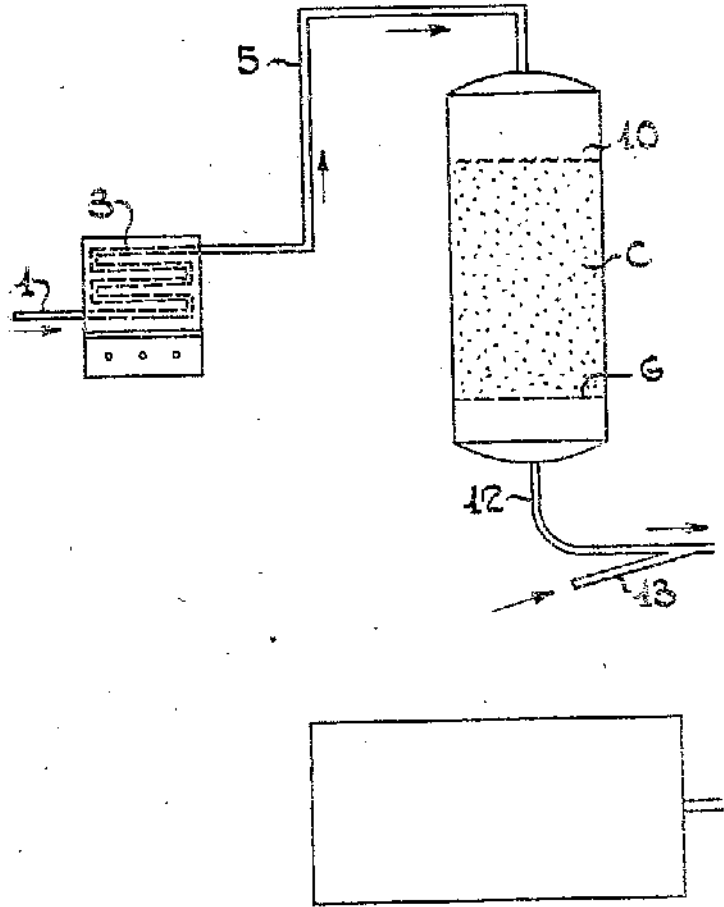
Pl. unique



N° 943.220

Soci  
Standard Oil D

47



Société dite :  
ard Oil Development Company

