

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 943.737

Procédé de préparation de l'essence.

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

Demandé le 31 décembre 1946, à 15^h 6^m, à Paris.

Délivré le 11 octobre 1948. — Publié le 16 mars 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 25 juin 1946, au nom de M. Edwin J. Gonn. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne des perfectionnements aux procédés de synthèse des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et plus particulièrement

5 l'application de la technique dite du catalyseur fluide à la synthèse des hydrocarbures dans certaines conditions perfectionnées, consistant à maintenir dans la chambre de réaction une quantité de catalyseur permettant d'obtenir une marche régulière et efficace de l'installation.

On sait que les hydrocarbures, c'est-à-dire ceux dont les points d'ébullition sont compris dans l'intervalle de ceux de l'essence et du gazoil, ainsi que les hydrocarbures oxygénés, peuvent être préparés en partant de divers mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié à température élevée. Le catalyseur employé dans la synthèse des hydrocarbures par le procédé original de Fischer-Tropsch était le cobalt, supporté par du kieselguhr et activé par de l'oxyde de thorium.

15 Dans un procédé de synthèse plus récent, le catalyseur est du fer et la pression et la température sont un peu plus élevées que dans le procédé Fischer-Tropsch, plus ancien. Autant qu'on puisse le savoir, les opérations industrielles antérieures basées sur

20 l'application du procédé Fischer-Tropsch et

les procédés de synthèse des hydrocarbures analogues ont été effectuées en présence du catalyseur sous forme d'une ou plusieurs couches fixes dans une ou plusieurs chambres de réaction.

Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, l'invention a pour objet de préparer par synthèse les hydrocarbures, y compris l'essence et le gazoil ainsi que les hydrocarbures oxygénés en partant de CO et H₂ par une opération avec catalyseur fluidifié, c'est-à-dire par une opération dans laquelle le catalyseur est à l'état de division (généralement sous forme de poudre en grains de grosseur variant entre 10 et 500 microns) et en suspension dans les réactifs sous forme de suspension dense.

Lorsqu'on fait fonctionner une chambre de réaction avec catalyseur fluidifié du type précité, il se forme dans cette chambre une suspension en phase dense de catalyseur en poudre et au-dessus d'elle une phase diluée. Ces suspensions se forment en réglant la vitesse linéaire des produits gazeux qui circulent de bas en haut dans la chambre de réaction et la quantité de catalyseur qui y est chargée. L'interface entre les deux suspensions délimite une ligne de démarcation visible couramment appelée « niveau » supérieur de la phase dense, au-dessus de

laquelle se trouve, ainsi qu'il a été dit, la phase diluée. La concentration du catalyseur dans la phase diluée diminue nettement à partir du niveau supérieur de la phase dense jusqu'à la partie supérieure de la chambre de réaction, point d'où les réactifs gazeux en sortent. Le temps pendant lequel les réactifs restent dans la zone d'influence du catalyseur dans la chambre de réaction maintenue dans les conditions de température et de pression de la réaction, s'appelle couramment « durée de contact ». L'espace qui se trouve entre le niveau supérieur de la phase dense et la partie supérieure de la chambre de réaction est parfois appelé zone de dégagement du catalyseur, car la masse du catalyseur, à l'exclusion des fines, se sépare par la pesanteur des produits gazeux et redescend dans la phase dense.

Lorsqu'on établit le projet d'une installation, il n'est généralement pas possible d'indiquer exactement la quantité de catalyseur qui est nécessaire dans la chambre de réaction pour obtenir le degré de transformation qu'on désire et qui est généralement de 95 à 99 % basés sur la charge de CO. Une certaine marge doit donc être prévue et le « niveau » ou quantité de catalyseur peut être réglé de façon à obtenir le degré de transformation qu'on désire. Si ce degré est trop faible, il en résulte un fonctionnement moins économique de l'installation et un rendement moindre en liquide par unité de volume de réactifs arrivant dans la chambre de réaction. D'autre part, si la quantité de catalyseur dans la chambre de réaction est excessive, il a tendance à provoquer un « super cracking » avec formation de carbone, formation excessive de gaz, etc. Étant données les variations de la quantité de gaz de la charge dont on dispose pour alimenter la chambre de réaction, lorsque les compresseurs doivent être arrêtés pour réparations, et pour d'autres causes d'interruption de la marche de l'installation, il conviendrait qu'on pût faire varier la quantité de catalyseur dans la chambre de réaction pour maintenir le degré de transformation voulu avec ces quantités variables de la charge.

De plus, le catalyseur se souille et se détériore du fait de l'accumulation de faibles quantités de soufre sur le catalyseur ou

d'autres variations de sa composition chimique, ainsi que d'altérations de sa structure cristalline, qui affectent son activité. De même, le catalyseur se fragmente sous l'effet du frottement avec formation de fines. Pour remédier à cet inconvénient, on ajoute du catalyseur frais et on le fait sortir d'une manière continue, ou bien au lieu de faire sortir d'une manière continue le catalyseur épuisé et d'introduire du catalyseur frais, on peut laisser monter le « niveau » ou la quantité de catalyseur jusqu'à un certain point ainsi que le degré de souillure, puis faire sortir la totalité du catalyseur, en le remplaçant par une charge fraîche. De même, il est avantageux de pouvoir faire varier le « niveau » du catalyseur au point de vue du réglage de la température. Par exemple, il peut arriver que si on dispose dans la couche du catalyseur de tubes remplis d'un liquide bouillant pour entraîner de la chaleur, la quantité de chaleur ainsi soustraite est trop forte. On peut diminuer la quantité de chaleur soustraite en abaissant le « niveau » du catalyseur dans la chambre de réaction de façon à diminuer l'étendue de la surface de refroidissement en échange de chaleur avec le catalyseur. Ou bien, si avec les catalyseurs extrêmement actifs employés dans l'opération, la quantité de chaleur soustraite est trop faible, il convient d'élever le « niveau » du catalyseur pour éliminer l'excès de chaleur, au moyen d'un diluant du catalyseur s'il y a lieu.

L'invention a pour objet un procédé de synthèse des hydrocarbures en appliquant la technique du catalyseur fluidifié, qui en raison de sa souplesse propre, permet d'obtenir un fonctionnement régulier et de maintenir un degré de transformation élevé, malgré les troubles périodiques résultant d'une variation brusque de l'activité du catalyseur, d'une variation du débit de la charge de gaz, de variations brusques de la température, etc.

D'autres caractéristiques de l'invention apparaîtront au cours de la description qui en est donnée ci-après.

Le dessin ci-joint représente les éléments essentiels d'une installation sous forme schématique, à laquelle les perfectionnements précités sont appliqués.

Suivant le dessin, 7 désigne une chambre

de réaction contenant une couche de catalyseur fluidifié G, la masse fluidifiée comportant un niveau supérieur L de la phase dense, au-dessus duquel se trouve une suspension du catalyseur dilué dans le gaz, dont il a été question précédemment. Le catalyseur G peut être un catalyseur de cobalt, de fer en poudre ou autre matière connue provoquant la formation des hydrocarbures liquides en partant de CO et H² dont la composition peut varier entre 30 mols % et environ 70 mols % d'H² entre dans l'installation par un tuyau 10, d'où il pénètre dans la partie inférieure de la chambre de réaction 1, dans laquelle il passe de bas en haut à travers une plaque perforée G, puis dans la masse de catalyseur fluidifié, dans laquelle il séjourne pendant un temps suffisant dans des conditions de température et de pression élevées pour réaliser le degré de transformation qu'on désire, puis le produit de la réaction brut sort par le tuyau 12, passe dans un ou plusieurs collecteurs de poussière, tels qu'un séparateur électrique 13, de façon à éliminer les fines du catalyseur, puis passe par un tuyau de communication 14 de préférence dans un condenseur 15, dans lequel le produit normalement liquide (hydrocarbures et eau) se condense. Les gaz non condensés et le produit liquide passent dans un réservoir 17. Les éléments normalement gazeux sortent du réservoir 17 par le tuyau 20 et sont refoulés par un tuyau 21 dans une installation d'absorption dans laquelle les hydrocarbures légers sont éliminés. Si on le désire, on peut recycler une certaine quantité de ce gaz par le compresseur 22 dans le tuyau 10 pour le réutiliser dans l'opération, non seulement pour conduire la réaction de façon à obtenir des quantités maxima de produit liquide, mais encore pour contribuer à la fluidification du catalyseur dans la chambre de réaction 1. La vitesse des gaz dans la chambre de réaction 1 peut être de l'ordre de 0,12 m/sec. et la phase dense du catalyseur peut avoir une densité atteignant 2,4 kg/litre. Il peut arriver que la quantité de produit gazeux contenu dans la charge fraîche non diluée soit insuffisante pour maintenir le catalyseur à l'état fluidifié voulu et, par conséquent, les produits gazeux recyclés peuvent servir uti-

lement à fournir une quantité de gaz suffisante à cet effet.

Les produits lourds sortant du réservoir 17 contenant du gazoil et de l'essence, des alcools, des cétones, etc., peuvent subir un traitement de raffinage ordinaire, dans une installation classique non représentée, en vue d'obtenir de l'essence pour moteurs, de l'essence d'aviation et autres produits avantageux.

Si on considère de nouveau la chambre de réaction 1, étant donné que la réaction qui s'y accomplit est extrêmement exothermique, des mesures doivent être prises pour en soustraire de la chaleur, et un moyen satisfaisant d'arriver à ce résultat consiste à disposer un échangeur de chaleur 3 dans la chambre de réaction, à y faire entrer par le tuyau 6 un fluide de refroidissement, à faire circuler ce fluide dans des tubes verticaux en relation d'échange de chaleur avec le catalyseur fluidifié et à le faire sortir par un tuyau 7. Un autre moyen approprié de refroidir le catalyseur consiste à en faire sortir une portion de la chambre de réaction, à le refroidir dans une zone de refroidissement séparée, puis à faire revenir le catalyseur refroidi dans la zone de réaction.

En ce qui concerne l'activité du catalyseur, on a constaté par expérience qu'à l'encontre de certaines installations fonctionnant avec des catalyseurs, telles que le cracking catalytique, le catalyseur conserve son activité pendant une période d'une durée relativement longue. Néanmoins, après avoir servi d'une manière continue pendant par exemple 300 à 2.000 heures, le catalyseur peut avoir tendance à perdre son activité au fait de dépôts huileux et paraffiniques, de l'accumulation du soufre ou d'autres poisons ou de modifications de sa structure physique qui peuvent également compromettre sa fluidification et un des principaux objets de l'invention consiste à maintenir le catalyseur dans un état de forte activité et à l'état facilement fluidifiable, au moment où il tendrait normalement à perdre son activité. Si on considère la chambre de réaction 1, on suppose que la masse de catalyseur fluidifié forme une couche de 9,15 m de hauteur, c'est-à-dire que la distance entre G et L est de 9,15 m. Lorsque le catalyseur, après un

fonctionnement prolongé, tend à perdre son activité, ainsi que l'indique la diminution du rendement, on peut améliorer le rendement en faisant monter le niveau supérieur L de la masse fluidifiée et en faisant ainsi circuler les réactifs sur un trajet plus long. Lorsqu'on désire faire monter le niveau supérieur L, on peut faire sortir le catalyseur de la trémie d'alimentation 25 par une colonne de charge 26 commandée par un tiroir 28. La colonne de charge 26 comporte des tuyaux ordinaires d'arrivée de gaz avec robinets 29 par lesquels le produit gazeux peut être refoulé dans la colonne de charge pour augmenter la fluidité du catalyseur qui s'y trouve. Lorsqu'on emploie un catalyseur de fer, le rendement par mètre cube de gaz de la charge, mesuré dans les conditions de température et de pression normales et contenant des proportions équimoléculaires d'oxyde de carbone et d'hydrogène, est de l'ordre de 180 cme de produit liquide.

La quantité de catalyseur qui doit être ajoutée pour maintenir l'activité du catalyseur au bout de 1.000 heures de marche, par exemple, peut être de l'ordre de 10 %. En d'autres termes, dans l'exemple choisi, la hauteur de la couche de catalyseur étant de 9,15 cm on ajoute au bout de 800 à 1.000 heures une quantité de catalyseur suffisante pour faire monter le niveau L d'environ 0,90 m; et on obtient ensuite des rendements satisfaisants sans avoir besoin de diminuer le débit de la charge, d'élever la température ou de modifier de tout autre manière le fonctionnement normal de la chambre de réaction. Il ne convient pas d'ajouter la quantité totale de catalyseur qui est nécessaire au commencement de la phase de mise en train. C'est-à-dire qu'il ne conviendrait pas d'introduire dans la chambre de réaction une quantité de catalyseur suffisante pour former une masse fluidifiée de 10 m. dans l'exemple choisi pour diverses raisons qui sont les suivantes :

1° Au commencement de la phase de mise en marche, les réactifs doivent venir en contact avec le catalyseur seulement pendant le temps qui est nécessaire pour réaliser la transformation qu'on désire, car une durée de contact plus longue, en particulier à une température de fonctionnement élevée (c'est-

à-dire de 317° C ou plus élevée) peut exercer une influence nuisible sur la répartition du produit. C'est-à-dire que, par exemple le commencement de l'opération s'effectuant avec un certain débit et dans certaines conditions de température et de pression, le rendement maximum en essence et en gazoil peut être obtenu avec une couche de catalyseur d'une épaisseur de 9,15 m. Si la couche est plus épaisse, le gazoil et l'essence qui se forment et passent dans la portion supérieure de la couche peuvent subir une dégradation, par exemple par cracking, et par conséquent il convient de limiter l'épaisseur de la couche à la valeur pour laquelle on obtient le meilleur degré de transformation et la meilleure sélectivité;

2° Si on charge au commencement la quantité minimum de catalyseur, le catalyseur qui n'est pas nécessaire au commencement ne subit pas les effets désactivants résultant du fonctionnement de l'installation, par conséquent au moment où l'on ajoute, la faible activité de la masse de catalyseur est plus forte que si la totalité du catalyseur avait été chargée au commencement.

À titre d'exemple de fonctionnement de l'installation suivant l'invention, on peut citer le suivant :

On fait passer un gaz de synthèse contenant environ 50 % d'hydrogène et 40 % environ de CO à travers une couche fluidifiée de catalyseur en poudre dont les grains ont une grosseur moyenne d'environ 40 microns et formé de fer réduit avec 1 % environ de carbonate de potassium à titre d'activant, avec un débit d'environ 1.000 V/Vh (volume de gaz de la charge par volume de catalyseur par heure), et sous une pression de 21,0 kg/cm² à une température de 330° C. Au bout d'une courte période de mise en train, 90 % environ de la charge sont transformés et on recueille un rendement en hydrocarbures liquides de 180 cme par mètre cube de gaz de synthèse. Mais au bout de deux à six semaines de fonctionnement normal dans ces conditions, le degré de transformation a diminué à 85 % et le rendement à 170 cme; si on élève la température, le degré de transformation atteint de nouveau 90 %, mais le rendement ne redevient pas égal à 180 cme. Mais si on ramène la tem-

1 température à 330° C et si on ajoute du catalyseur de façon à réduire le coefficient de débit horaire à 900 V/Vh, en augmentant ainsi l'épaisseur de la couche de catalyseur dans la portion droite de la chambre de réaction d'environ 10 %, le degré de transformation et le rendement reprennent sensiblement les valeurs qu'ils avaient peu de temps après le commencement de l'opération.

10 Il doit être bien entendu que la forme de réalisation spéciale représentée sur le dessin, ainsi que les termes de la description d'une forme de réalisation choisie de préférence de 15 être considérée comme limitant l'invention, car celle-ci est applicable à n'importe quelle réaction de synthèse des hydrocarbures s'accomplissant en présence d'une masse de catalyseur fluidifiée, quelque soient les détails 20 de la composition du catalyseur, la température et la pression régnant dans la zone de réaction, la composition du gaz de synthèse (le gaz chargé dans la chambre de réaction contient généralement 10 volumes %, ou plus 25 ou moins, de CO² ou d'H²O ou un mélange de ces deux corps) et d'autres détails. En général, on opère à des températures comprises entre 205 et 370° C environ, sous des pressions variant de 10,5 à 52,7 kg/cm² et 30 avec des coefficients de débit horaire de 500 à 3.000 V/Vh de mélanges contenant CO et H² dans la zone de réaction. En ce qui concerne la grosseur des particules du catalyseur, elle peut varier entre 0 micron et 10 35 microns et la vitesse des gaz dans la chambre de réaction peut varier de 0,09 à 0,45 jusqu'à 1,22 m/sec. Il doit être encore bien entendu que l'addition du catalyseur en vue d'élever le niveau de la couche fluidifiée et 40 de maintenir l'activité de la masse catalytique totale peut être répétée de la manière décrite ci-dessus ou être effectuée à plusieurs reprises séparées par des intervalles de courte durée, par petites quantités, de façon 45 à rendre le réglage pratiquement ou même complètement continu.

RÉSUMÉ.

50 Procédé de synthèse continue des hydrocarbures, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On refoule un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans une zone de réac-

tion contenant une masse fluidifiée de catalyseur, par exemple du fer, en poudre, en suspension dans les réactifs gazeux circulant de bas en haut, on fait réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène en maintenant la zone de réaction à la température de la réaction et on fait varier la quantité de catalyseur dans la zone de réaction, conformément 60 aux variations du fonctionnement de l'installation, de façon à maintenir un degré de transformation supérieur à 95 % du volume de l'oxyde de carbone ;

2° Le catalyseur est maintenu dans la zone de réaction sous forme d'une suspension inférieure en phase dense et d'une suspension supérieure en phase diluée et on fait monter le niveau supérieur de la phase dense en ajoutant une quantité supplémentaire de catalyseur après que l'opération a 70 été en cours pendant une période de 500 à 1.000 heures ;

3° Le coefficient de débit horaire des réactifs par rapport à l'épaisseur de la masse fluidifiée de catalyseur est choisi de façon 75 à assurer une durée de contact suffisante pour réaliser le degré de transformation qu'on désire ;

4° La vitesse de circulation des réactifs 80 à travers la masse fluidifiée du catalyseur est choisie de façon que la densité du catalyseur atteigne environ 2,4 kg/litre, la pression dans la zone de réaction est supérieure à la pression atmosphérique et on augmente la 85 durée de contact entre le catalyseur et les réactifs lorsque l'activité du catalyseur tend à diminuer en ajoutant un supplément de catalyseur frais dans la zone de réaction, de façon à augmenter la quantité de catalyseur 90 sous forme de masse fluidifiée, dense, dans cette zone ;

5° On ajoute environ 10 % en poids du catalyseur dans la zone de réaction au bout d'une période de 500 à 1.000 heures de fonctionnement d'une charge de catalyseur frais, 95 de sorte qu'on peut obtenir un degré de transformation plus élevé, même lorsque l'activité du catalyseur diminue, sans avoir besoin d'élever la température ou de diminuer le débit de la charge d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans la zone de réaction par unité de temps ;

6° On ne maintient à chaque instant, dans

la zone de réaction, que la quantité de catalyseur correspondant au débit des réactifs et à la température qui y règne, de façon à obtenir le degré de transformation voulu des réactifs en produit qu'on désire obtenir,

sans provoquer la dégradation des hydrocarbures formés par un contact trop prolongé avec le catalyseur à la température à laquelle on opère.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINDT, BAURDELL et PONT.

