

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 944.450

Procédé pour la production d'hydrocarbures.

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

Demandé le 1^{er} avril 1947, à 14^h 38^m, à Paris.

Délivré le 2 novembre 1948. — Publié le 5 avril 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 24 juillet 1946, au nom de M. Lloyd B. Smith. — Déclaration du déposant.)

Les nouvelles caractéristiques de la présente invention sont décrites en détail ci-après, en regard du dessin annexé et visent principalement un procédé pour améliorer les propriétés
5 fluidifiantes de certains catalyseurs en poudre, employés dans le genre d'opération dit « à catalyseur fluide », dans lequel des hydrocarbures sont synthétisés.

Au cours des dernières années, une technique nouvelle, appelée « à solides fluides » ou « à catalyseur fluide », a gagné le stade commercial dans les industries chimiques qui impliquent un contact entre matières gazeuses et
10 matières solides. De nombreuses réactions chimiques s'opèrent dans la « phase vapeur », en présence de corps de contact solides qui agissent souvent comme catalyseurs. Le terme « catalyseur » a acquis dans l'industrie chimique une signification entièrement nouvelle qui
15 diffère énormément de la conception primitive du mécanisme catalytique. Dans les anciens textes, un catalyseur est défini comme étant une matière employée par petites quantités, de l'ordre de un pour cent, plus ou moins, pour
20 accélérer une réaction chimique. Plus récemment, toutefois, dans de nombreuses industries, comprenant le cracking catalytique des hydrocarbures, la masse de contact du catalyseur est présente, sur une base en poids, par quantités plus grandes que le réactif soumis à la
30

conversion. Dans les débuts du cracking catalytique, la plupart des installations industrielles utilisaient, dans la chambre de réaction ou le réacteur catalytique, une couche fixe (ou plusieurs couches espacées) de catalyseur à tra-
35 vers laquelle ou lesquelles les vapeurs d'hydrocarbure étaient refoulées en contact intime avec le catalyseur à des températures élevées, dans le but d'effectuer le cracking désiré. Plus tard, s'est développé industriellement, le genre
40 d'opération connu sous le nom de « catalyseur fluide », opération dans laquelle le catalyseur, sous la forme d'une poudre finement divisée (gros-
45 seur des particules de 40 à 80 microns, en moyenne), était en suspension dans les vapeurs d'hydrocarbure contenues dans la zone de réaction, la vitesse des vapeurs étant maintenue dans les « limites de la fluidification », soit environ, de 0 m. 15 à 3 mètres à la se-
50 conde, pour produire, à l'intérieur de la zone de réaction, une masse dense, turbulente, bouillonnante de catalyseur en suspension dans les vapeurs montantes. Le nombre de catalyseurs de cracking, dont l'activité a été démontrée, est tout à fait limité et c'est grâce à une
55 circonstance fortuite qu'on sait que les catalyseurs de cracking les plus actifs sont d'une nature fluidifiable, c'est-à-dire que ces catalyseurs, étant à l'état de poudre, peuvent être amenés à se fluidifier. Beaucoup de matières 60

pulvérisées ne peuvent être amenées à l'état fluidifié, à moins que la grosseur des particules ne soit réglée minutieusement et avec précision. Par exemple, dans la synthétisation d'hydrocarbures en partant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, un des catalyseurs proposés pour cette synthèse est constitué par de la poudre de fer métallique. Cette matière ne se fluidifie pas facilement à moins que la répartition de la grosseur des particules ne soit réglée avec précision et, même dans ce cas, la vitesse de gaz qui est nécessaire pour assurer un contact intime entre le gaz et le catalyseur est également assez grande pour entraîner une perte de catalyseur.

Le but de la présente invention est de réduire les pertes de catalyseur du réacteur ou récipient de réaction du type fluide, employé dans la synthèse des hydrocarbures en partant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Elle a encore pour objet d'améliorer les propriétés fluidifiantes d'un catalyseur pour la synthèse des hydrocarbures.

D'autres objets encore de cette invention ressortiront de la description plus détaillée qui suit.

Le dessin annexé ne fait que montrer schématiquement une partie d'une installation pour la production d'hydrocarbures utilisant un réacteur à dépôt empêché, cette partie étant toutefois suffisante pour montrer les caractéristiques essentielles de la présente invention.

Se référant en détail au dessin, celui-ci représente, comme il est dit précédemment, les parties essentielles d'un système fluide pour produire des hydrocarbures normalement liquides en partant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Sur le dessin, 1 désigne un récipient de réaction ou réacteur vertical, comportant une base conique et une coupole convexe et pourvu d'une grille G à sa partie inférieure. Il n'y a jusqu'ici rien de nouveau dans le réacteur qui est représenté, pas plus que dans la manière dont il fonctionne. Comme de coutume, le réacteur contient une masse dense, turbulente de catalyseur pulvérisé C, maintenu à l'état fluide en réglant la vitesse d'ascension des gaz (oxyde de carbone et hydrogène) qui pénètrent par le conduit 10 et qui sont ensuite refoulés, en passant à travers la grille G, dans le corps principal du réacteur. Comme il a été dit, la phase dense, tur-

bulente du catalyseur sous forme de gaz est maintenue en réglant la vitesse linéaire d'ascension des gaz, par exemple dans les limites d'environ 0 m. 30 à 0 m. 90 à la seconde. Ce catalyseur a un niveau supérieur de phase dense en un certain point L, suivant la vitesse des gaz et la quantité réelle de catalyseur contenue à un moment quelconque dans le réacteur. Au-dessus du niveau de la phase dense, vient une phase diluée dans laquelle la concentration du catalyseur en gaz baisse assez rapidement et la partie supérieure convexe du réacteur 1 renferme plusieurs de ce qu'on est convenu d'appeler des séparateurs « cyclones », à travers lesquels le gaz contenant du catalyseur entraîné est refoulé dans le but de séparer le catalyseur qui y est encore renfermé. Certaines installations, peuvent comporter des chambres de dépôt pour remplacer les cyclones. Par le conduit 20 sort finalement le gaz qui ne contient que des quantités minimales de fines de catalyseur. Le produit contenu dans le conduit 20 passe à travers un ou plusieurs dispositifs contacteurs de matières solides et de gaz, par exemple des précipitateurs électriques 22, dans le but de séparer les fines de catalyseur qui persistent à demeurer encore dans les gaz de réaction. Le produit est finalement évacué dans un appareil de purification et de récupération qui n'a été représenté que schématiquement, attendu que le procédé de récupération et d'épuration de l'essence, du gas-oil et autres produits n'est pas lié intimement à la présente invention. Malgré les précautions qui sont indiquées comme devant être prises pour récupérer tout le catalyseur contenu dans les gaz de réaction, y compris l'emploi de précipitateurs électriques branchés sur le conduit 20, toutes les fines qui ne sont pas récupérées par les précipitateurs en question et ramenées au réacteur en passant par le conduit 23, certaines d'entre elles passent dans l'appareil d'épuration et de récupération ou à l'atmosphère en sortant des précipitateurs électriques 22.

Comme il a été dit, des essais récents, effectués dans une installation-pilote pour la synthèse des hydrocarbures, ont révélé qu'il était impossible, au point de vue économique, d'exploiter l'installation avec succès, en raison de ce que les pertes en catalyseur étaient excessives. Un catalyseur à base de cobalt, dans le-

quel les grosseurs de particules étaient réparties comme suit, n'a pu être fluidifié aux conditions de travail adoptées :

GROSSEURS EN MICRONS.	%
0 à 20.....	3,1
20 à 40.....	9,8
40 à 80.....	28,6
80 et au-dessus.....	58,5

Il s'est produit des pertes d'environ 26 kg. à l'heure. Lorsqu'on eut ajouté du Super Filtrol (une argile bentonitique traitée par les acides) dans le rapport de 177 kg. environ de filtrol pour 218 kg. environ de catalyseur à base de cobalt, de telle sorte que le mélange qui en est résulté possédait la distribution suivante :

GROSSEURS EN MICRONS.	%
0 à 20.....	24,4
20 à 40.....	18,1
40 à 80.....	23,0
80 et au-dessus.....	34,5

la couche était fluidifiable et une synthèse réussie devenait possible, attendu que les pertes au poste 30 du dessin étaient inférieures à 0 kg. 454 gr. à l'heure et ils consistaient en grande partie en diluant de Super Filtrol.

En un mot, la présente invention vise la mise en pratique d'un procédé de synthèse des hydrocarbures du type à catalyseur fluide. La demanderesse a découvert un procédé pour améliorer la fluidité d'un catalyseur de ce genre ainsi qu'un dispositif permettant d'éviter les pertes de catalyseur.

On n'entend revendiquer aucune nouveauté particulière dans les conditions générales qui règnent dans la zone de réaction, c'est-à-dire les températures, les pressions, la durée de la réaction, et des catalyseurs connus antérieurement sont employés pour réaliser la synthèse des hydrocarbures. Les présents perfectionnements visent uniquement la manière d'améliorer les propriétés fluidifiantes du catalyseur et le moyen d'empêcher des pertes anormales de catalyseur. Comme il est dit au cours de la

description qui précède, ce résultat recherché est obtenu en ajoutant au catalyseur à base de cobalt brut et de silice une certaine quantité d'un diluant bon marché, finement divisé, tel qu'une argile bentonitique traitée par les acides, de la terre à foulon ou autres matières analogues qui par elles-mêmes se fluidifient rapidement et qui, si elles viennent à se perdre dans l'installation, n'entraînent pas de grandes pertes d'argent. En mélangeant le diluant meilleur marché avec le catalyseur plus coûteux, on obtient un mélange qui « se fluidifie » dans des conditions satisfaisantes, tout en limitant les pertes de matières solides au diluant meilleur marché et en retenant (sensiblement) à l'intérieur du système le catalyseur brut plus coûteux. Ces perfectionnements sont également applicables aux catalyseurs à base de fer; c'est-à-dire, du fer dont la grosseur moyenne des particules est de l'ordre de 48 à 80 microns. C'est là une grosseur à laquelle la fluidification ne s'opère pas rapidement, mais si on y incorpore de 20 à 50 pour cent en poids de Super Filtrol, dont la grosseur moyenne de particules est de l'ordre de 10 à 40 microns, on obtient un mélange qui se fluidifie facilement. Il en est de même avec le catalyseur à base de cobalt, si on le mélange, dans les mêmes proportions, avec du Super Filtrol dont les particules ont les grosseurs indiquées plus haut. Comme il a été dit précédemment, on peut, à la place du Super Filtrol, utiliser divers argiles, du gel de silice et autres diluants analogues.

Les personnes du métier pourront apporter de nombreuses modifications à la présente invention sans sortir du cadre de cette dernière.

RÉSUMÉ :

A. Procédé de production continue des hydrocarbures comprenant les hydrocarbures normalement liquides par synthèse catalytique de ceux-ci à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à refouler un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à travers une couche fluidifiée de matière catalytique en poudre dans une zone de réaction maintenue aux températures et aux pressions de synthèse, à permettre aux réactifs de demeurer dans la zone

de réaction pendant une période de temps suffisante pour assurer la conversion désirée et, en outre, à mélanger, dans la zone de réaction, le catalyseur actif, relativement brut, avec une quantité suffisante d'un diluant à base d'argile finement divisée, dans le but de communiquer au catalyseur actif une meilleure aptitude à se fluidifier et de limiter sensiblement, dans le système, les pertes des matières solides totales audit diluant, à base d'argile finement divisé, plutôt qu'au catalyseur actif coûteux:

2° Le catalyseur actif employé est à base de cobalt;

3° Le catalyseur actif employé est à base de fer;

4° Le diluant consiste en une terre ou argile bentonitique traitée par de l'acide;

5° La matière catalytique est constituée par du fer en poudre.

B. Procédé d'obtention d'une matière solide en poudre finement divisée, sous la forme d'une suspension dense, turbulente, dans une matière gazeiforme, dans un espace clos, cette matière solide, en poudre, n'étant pas par elle-même

propre à former rapidement ladite suspension, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à ajouter une terre ou argile finement divisée, à la matière en poudre mentionnée en premier lieu, et à obliger ensuite une matière gazeiforme à s'élever à travers le mélange composé de ladite matière et de l'argile et cela à une vitesse suffisamment lente pour permettre la formation d'une suspension dense, turbulente, dans l'espace clos, et réduire au minimum la quantité de matière en poudre qui, retirée de l'espace clos avec la matière gazeiforme, s'échappe de la partie supérieure de cet espace;

2° La grosseur moyenne des particules d'argile est sensiblement inférieure à celle de la matière mentionnée en premier lieu;

3° La matière mentionnée en premier lieu est du cobalt en poudre ou du fer en poudre.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONOT, HENY, BRUBELL et POY.

