

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

**BREVET D'INVENTION.**

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 953.152

Procédé de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 15 septembre 1947, à 14^h 53^m, à Paris.Délivré le 16 mai 1949. — Publié le 1^{er} décembre 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 28 septembre 1946, au nom de M. Charles E. HANCOCK. — Déclaration du déposant.)

L'invention concerne la préparation des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés en partant de CO et H².

D'une manière générale, la préparation des hydrocarbures normalement liquides et des hydrocarbures oxygénés en partant de CO et H² est devenue courante. Par exemple, il existe un procédé connu sous le nom de procédé Fischer Tropsch qui permet de préparer l'essence, le gazoil, etc., en amenant CO et H² en contact à température élevée avec un catalyseur de cobalt déposé généralement sur un support approprié, tel que le kieselguhr et contenant aussi un activant tel que l'oxyde de thorium.

Suivant une variante de ce procédé, le fer métallique remplace le cobalt employé antérieurement. Dans le procédé au fer, la température et la pression sont légèrement supérieures à celles auxquelles on opère avec le cobalt. A l'heure actuelle, un programme de recherche est en cours en Amérique en vue de la préparation de l'essence, du gazoil, etc., en partant de CO et H² et le catalyseur le plus couramment employé paraît être un catalyseur de fer activé. De même en ce qui concerne les présentes recherches, certaines d'entre elles au moins s'effectuent dans des chambres de réaction du type dans lequel les matières ne peuvent pas se déposer, c'est-

à-dire dans des chambres de réaction contenant des masses ou couches fluidifiées de catalyseur de fer en poudre. Le procédé adopté de préférence par la demanderesse consiste à employer une masse dense, turbulente, analogue à un liquide en ébullition de catalyseur en poudre dans une substance à l'état de gaz qui, ainsi qu'il a été dit, est appelé procédé du type à catalyseur fluidifié.

Les travaux récents de synthèse des hydrocarbures concernant la préparation de l'essence ont pour but d'obtenir un produit à indice d'octane élevé. L'essence obtenue par le procédé Fischer Tropsch antérieur consiste en principe en hydrocarbures paraffiniques à chaîne ouverte, et il se forme des quantités considérables de paraffine sur le catalyseur. Mais dans le procédé avec catalyseur de fer suivant lequel, ainsi qu'il a été dit, on opère à une température de 83° C. à 187° C. plus élevée ainsi que sous une pression sensiblement plus forte que dans le procédé antérieur au cobalt, le produit obtenu est une essence à indice d'octane beaucoup plus élevé en raison de la présence d'oléfines et d'une certaine quantité d'hydrocarbures aromatiques. Un grave inconvénient du procédé de préparation de l'essence à partir de CO et H² avec un catalyseur au fer consiste

dans la formation de dépôts carbonés sur le catalyseur. On a observé, au cours de traitements exécutés dans une installation d'essai avec le catalyseur au fer, des dépôts de 0,3 à 1,0 kg de carbone par kg de catalyseur pendant une marche continue de 100 heures. Ce résultat est évidemment très fâcheux car il donne lieu non seulement à une diminution du rendement et de l'activité du catalyseur, mais encore il provoque ou favorise la désagrégation physique du catalyseur. Il convient de faire remarquer ici que la grosseur des particules du catalyseur de fer doit être choisie avec soin pour qu'il soit susceptible de prendre la forme d'un lit ou masse fluidifié, et les recherches ont montré qu'on obtient des résultats satisfaisants avec la grosseur et la répartition suivantes des particules, c'est-à-dire que le catalyseur forme une couche fluide, dense, et que la quantité de catalyseur sortant de la partie supérieure de la chambre de réaction est réduite au minimum. Par exemple on a constaté qu'avec les particules de la grosseur indiquée ci-dessous, on obtient un catalyseur au fer qui se fluidifie facilement, sans perte notable à la partie supérieure de la chambre de réaction, qui ne se «tasse» pas et qui permet d'obtenir un contact excellent entre les matières solides et les gaz :

0-20 microns.....	10%
20-40 microns.....	10%
40-80 microns.....	20%
80-100 microns.....	60%

Ayant ainsi passé en revue brièvement l'état de la technique antérieure à l'invention, on peut dire que l'invention a pour but de réduire la quantité de coke formée sur le catalyseur et que ce résultat est obtenu d'une manière générale en réglant la quantité d'activant introduit dans le catalyseur.

Le principal objet de l'invention consiste donc dans un procédé de synthèse des hydrocarbures et des hydrocarbures oxygénés par la technique du catalyseur fluide, dans des conditions qui sans diminuer le rendement en produits qu'on désire obtenir, permettent d'atténuer notablement les dépôts de carbone sur le catalyseur.

Un autre objet de l'invention consiste à régler la transformation de l'hydrogène dans la synthèse, de façon à régler la formation du carbone.

L'invention a encore pour objet un procédé de synthèse d'hydrocarbures au moyen d'un

ta lyseur au fer, dans des conditions qui permettent de régler la quantité d'hydrocarbures oxygénés obtenus au cours de l'opération.

D'autres caractéristiques de l'invention apparaîtront au cours de la description détaillée qui en est donnée ci-après avec le dessin ci-joint à l'appui sur lequel :

La fig. 1 représente schématiquement les éléments essentiels d'une installation dans laquelle une variante adoptée de préférence du procédé de la présente invention peut être mise en application;

La fig. 2 représente une variante de l'installation de la fig. 1 dont la principale différence consiste dans l'emploi de deux chambres de réaction en série sur la fig. 2, tandis que la fig. 1 n'en comporte qu'une seule;

Les mêmes références désignent les mêmes éléments sur toutes les figures.

Suivant le dessin, un tuyau d'arrivée de méthane ou de gaz naturel est désigné par 1. Le méthane qui arrive par le tuyau 1 est refoulé dans une installation 2 de préparation d'un gaz de synthèse, qui est représenté schématiquement parce que la préparation de CO et H² ne fait pas partie de l'invention. De l'eau peut être injectée dans le tuyau 1 par un tuyau 3 et a principalement pour but de régler la proportion entre H² et CO qui, de préférence, doit être de l'ordre de 1,2 à 2,5 mols de H² par mol de CO. Dans l'installation de préparation du gaz de synthèse représenté, l'oxygène qui est nécessaire pour transformer le gaz naturel ou méthane en CO ou H² peut être introduit par le tuyau 5. Le mélange de CO et H² sort de l'installation de préparation du gaz de synthèse par un tuyau 10, est refoulé dans un réfrigérant 12 dans lequel sa température s'abaisse à une valeur inférieure à la température de condensation de l'eau et l'eau est éliminée par un moyen non représenté. Si on le désire, on peut se contenter de refroidir les gaz à une température d'environ 317 à 537° C. par exemple, qui dépend uniquement du type de l'installation de synthèse utilisé. Dans tous les cas, le CO et l'H² sont envoyés dans une chambre de réaction contenant un lit fluidifié de catalyseur au fer dans laquelle est contenu un activant. Le lit de catalyseur au fer fluidifié est obtenu sous cette forme avec des particules de la grosseur indiquée ci-dessus en faisant circuler les gaz de bas en haut dans la chambre de réaction

à une vitesse superficielle comprise entre 0,15 et 0,45 m/sec. Il se forme ainsi une masse dense, fluidifiée, qui pèse de 0,48 à 1,6 kg/dm³. Il convient de faire remarquer qu'un élément perforé 5 G qui, peut être un tamis ordinaire ou une grille, est disposé à la partie inférieure de la chambre de réaction 15, dont la principale fonction consiste à répartir les gaz d'une manière satisfaisante. Le lit de catalyseur fluidifié va de G à L, 10 le niveau L s'appelant généralement niveau supérieur de la phase dense. Au-dessus du niveau L et jusqu'à la partie supérieure de la chambre de réaction, se trouve un espace de séparation du catalyseur dans lequel le catalyseur circulant de bas en haut jusqu'au tuyau de 15 sortie de la partie supérieure se sépare des gaz sous l'effet de la pesanteur, de façon à former au-dessus du niveau de la phase dense une suspension en phase diluée dans laquelle la 20 concentration en catalyseur diminue rapidement de bas en haut. Les produits gazeux passent dans un ou plusieurs dispositifs 20 de contact entre les matières solides et les gaz, qui sont généralement des séparateurs centrifuges, et qui y sont disposés pour séparer les fines de catalyseur entraînées qui reviennent dans la phase dense par des tuyaux plongeants 25 22. Les produits gazeux sortent de la chambre de réaction par un tuyau 30, puis se refroidissent dans un réfrigérant 32 à une température d'environ 38° C. ou dans tous les cas, suffisamment basse pour condenser la majeure 30 partie de l'eau qu'ils contiennent et les hydrocarbures les plus lourds, puis le produit sort 35 par un tuyau 33 et arrive dans un tambour de séparation 35. L'eau, l'alcool et les hydrocarbures sortent du séparateur 35 par un tuyau 40. Les produits non condensés sortent du séparateur 35 par un tuyau 41 et peuvent être éliminés, au moins en partie de l'installation, par un 40 tuyau 45. Mais étant donné que suivant les conditions dans lesquelles on opère les produits gazeux contiennent des quantités notables d'hydrogène et d'anhydride carbonique, on en 45 remet en circuit au moins la majeure partie par un tuyau 48 dans le tuyau 1 pour les faire revenir dans le générateur 2 de gaz de synthèse et dans la chambre de réaction 15. Le gaz passant dans le tuyau 45 peut aussi être remis en circuit en partie dans la chambre de réaction 15 50 par un tuyau 49.

Ainsi qu'on le sait, la réaction de synthèse

des hydrocarbures qui s'accomplit dans la chambre de réaction 15 est fortement exothermique et par suite il est nécessaire d'en soustraire de la chaleur pour régler la température. A 55 cet effet, un moyen de refroidissement 16 qui peut être un serpentín réfrigérant est disposé dans la masse dense fluidifiée et on y fait circuler un fluide réfrigérant, tel que l'eau, 60 Dowtherm, etc.

Un autre moyen consiste à injecter avec le gaz de synthèse entrant dans la chambre de réaction 15 par un tuyau 11 une certaine quantité d'eau, qui remplit l'importante fonction de réduire au 65 minimum la quantité de coke formée sur le catalyseur en réglant le degré de transformation de l'hydrogène dans la chambre de réaction.

Sur la fig. 2, le produit sort du séparateur 35 (l'opération s'effectuant dans cette variante 70 jusqu'à ce point de la même manière que sur la fig. 1) par un tuyau 50 dans lequel on peut faire arriver de l'eau par un tuyau 51, et est envoyé dans une seconde chambre de réaction 52 dans 75 laquelle il est en contact avec une seconde masse fluide de catalyseur au fer, disposée entre la grille G₁ et le niveau L₁ supérieur de la phase dense. La seconde chambre de réaction de cette variante a pour but d'utiliser complètement l'hydrogène non transformé ou, en d'autres 80 termes, de compléter l'opération de synthèse en le faisant réagir avec le CO² formé dans la première chambre de réaction, de façon à former CO et de l'eau. En d'autres termes, étant donné que la vitesse de transformation de H² 85 est inférieure à celle de CO, le gaz pénétrant dans la chambre de réaction 52 ne contient pas de quantité notable de CO et par suite une portion d'hydrogène réagit avec le CO² restant, de façon à former de l'eau et du CO. Des hydro- 90 carbures oxygénés se forment également par cette réaction. Le produit sort de la chambre de réaction 52 après avoir passé dans le dispositif de contact 57 entre les matières solides et les gaz, dans lequel les fines entraînées sont 95 éliminées et reviennent dans la phase dense par un tuyau plongeant 58, puis il passe par un tuyau 60 dans un réfrigérant 61 où il se refroidit suffisamment pour que l'eau et les hydrocarbures oxygénés se condensent, les- 100 quels peuvent être évacués du séparateur 63 et traités pour obtenir les produits finis qu'on désire.

Les conditions dans lesquelles on opère dans

les chambres de réaction sont de préférence les suivantes :

- Chambre de réaction 1 de la fig. 1 :
 Proportion molaire H_2/CO , 1,5 à 1;
 5 Température $^{\circ}C$, 317-371;
 Pression, kg/cm^2 , 21,0;
 Vol. de la charge/kg. de catal./h., 40;
 Vol. d'eau par vol. de $CO + H_2$, 0 à 0,2.
 Chambre de réaction 2 de la fig. 2 :
 10 Proportion molaire H_2/CO , 2 à 1;
 Température $^{\circ}C$, 317-371;
 Pression, kg/cm^2 , 21,0;
 Vol. de la charge/kg. de catal./h., 40;
 Vol. d'eau par vol. de $CO + H_2$, 0 à 0,2.
 15 Chambre de réaction 52 de la fig. 2 :
 Rapport molaire $H_2/CO + CO_2$, 1 à 2;
 Température $^{\circ}C$, 353-359;
 Pression, kg/cm^2 au manomètre, 17,5;
 Vol. de la charge/kg. de catal./h., 20;
 20 Vol. d'eau par vol. de $CO + H_2$, 0 à 0,1.
 Ainsi qu'il a été dit, l'invention consiste essentiellement dans la quantité d'activant incorporée au catalyseur de fer. Tout d'abord, l'activant est de préférence un composé du
 25 potassium tel que K_2CO_3 , KF , KOH , KCl ou les composés du sodium correspondants. La proportion d'activant ajouté au fer, qui peut varier entre 0,2 et 1,7 en poids pour cent de fer, ou davantage, est influencée par le pourcentage d' H_2 de la charge transformée. En
 30 d'autres termes, suivant le procédé de l'invention, on emploie par exemple un catalyseur contenant 1,5 % de potassium basé sur la teneur en fer du catalyseur. Le degré de trans-
 35 formation de H_2 est limité de façon à ne pas dépasser environ 75 %.

Les proportions d'activant de potassium qui doivent être employées pour obtenir un degré donné de transformation d' H_2 sont indiquées
 40 ci-dessous (volume par heure d'hydrogène sortant de la chambre de réaction par le tuyau 40 multiplié par 100 et divisé par le volume d'hydrogène entrant dans la chambre de réaction par le tuyau 10), et on a constaté qu'en
 45 respectant ces données, on peut diminuer la formation du carbone.

PROPORTION DE L'ACTIVANT RAPPORTÉE AU POTASSIUM,	DEGRÉ MAXIMUM DE TRANSFORMATION de l'hydrogène (charge).
1,2 à 1,7 0/0 en poids.	70 à 75 0/0 en volume.
0,5 à 1,0 0/0 —	80 à 85 0/0 —
0,2 à 0,5 0/0 —	90 à 95 0/0 —

On a constaté qu'en respectant les proportions du tableau ci-dessus, on ne peut réaliser la synthèse des hydrocarbures représentée et
 50 décrite ci-dessus et limiter la formation du carbone sur le catalyseur de façon qu'elle ne dépasse pas 10 kg. de carbone par 100 kg. de fer en l'espace de 100 heures. Pour régler le degré de la transformation d' H_2 , on peut recou-
 55 rir à divers moyens, parmi lesquels sont les suivants :

- 1° Modifier la proportion molaire entre H_2 et CO de la charge de 1,5 à 1,9;
- 2° Abaisser la température de 343 par exem-
 60 ple à 317 $^{\circ}C$;
- 3° Remplacer le catalyseur par un autre contenant moins d'activant;
- 4° Réduire la phase supérieure dense de façon à augmenter le volume du gaz de synthèse
 65 frais par kg. de catalyseur et par heure;
- 5° Ajouter de l'eau.

Plusieurs de ces moyens peuvent être employés simultanément, en d'autres termes, on peut abaisser légèrement la température et ajouter
 70 de l'eau ou en même temps abaisser la température et diminuer la hauteur du niveau de la phase dense supérieure du catalyseur. Bien entendu l'opérateur constatera qu'il est nécessaire de le faire dans une installation quel-
 75 conque donnée et sera à même de modifier les conditions dans lesquelles il opère à la suite d'une expérience, de façon à ramener le degré de transformation d' H_2 entre les limites
 80 voulues et les renseignements qui sont donnés ici sont suffisants pour permettre à un opérateur expérimenté d'appliquer facilement les principes de l'invention.

Il a été dit précédemment qu'on peut régler la composition du produit préparé en ce qui
 85 concerne sa teneur en hydrocarbures oxygénés. Par exemple, si on suppose qu'on désire préparer 170 cmc. d'hydrocarbures en C^2 et au-dessus, 40 cmc. d'hydrocarbures en C^3 et
 90 50 cmc. d'hydrocarbures oxygénés, tels que des alcools, par m^3 de CO et H_2 introduit dans l'installation et qu'on désire en même temps réduire au minimum la formation de coke, on emploie un catalyseur contenant environ 1,5 % de
 95 potassium et on règle les conditions de façon à obtenir un degré de transformation d' H_2 de 70 à 75 % dans la chambre de réaction 15 de la fig. 1 et dans la chambre de réaction 15 de la fig. 2. Si, d'autre part, on suppose qu'on

désire préparer environ 190 cm³ d'hydrocarbures en C⁴ et au-dessus, 70 cm³ d'hydrocarbures en C³ et seulement 5 cm³ environ d'hydrocarbures oxygénés par m³ de CO et d'H² introduit dans l'installation, on emploie un catalyseur contenant environ 0,5 % en poids de potassium et on règle le degré de transformation de l'hydrogène dans la chambre de réaction 15 entre les limites de 90 à 95 %.

10 résumé.

Procédé de synthèse des hydrocarbures et hydrocarbures oxygénés dans des conditions de nature à réduire au minimum la vitesse de formation des dépôts de carbone sur le catalyseur, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On fait arriver un mélange de CO et H² dans une zone de réaction en contact avec une masse fluidifiée de catalyseur de fer en poudre, sous forme de couche dense fluidifiée, le catalyseur étant activé au moyen d'un composé contenant du potassium, on maintient une température élevée et une forte pression dans la zone de réaction, on règle le degré de transformation de l'hydrogène par le pourcentage de potassium contenu dans le catalyseur et on recueille un produit contenant des hydrocarbures normalement liquides et des hydrocarbures oxygénés;

2° Le degré de transformation de l'hydrogène est de 70 à 75 % de la quantité chargée dans la zone de réaction et le poids % d'activant apporté au potassium dans le catalyseur est compris entre 1,2 et 1,7;

3° Le degré de transformation est compris entre 80 et 85 % et le poids % de l'activant entre 0,5 et 1,0; 35

4° Le degré de transformation est compris entre 90 et 95 % et le poids % de l'activant entre 0,2 et 0,5; 40

5° La synthèse s'effectue dans deux chambres de réaction au moins contenant de lits fluidifiés de catalyseur de fer en poudre;

6° Le degré de transformation de l'hydrogène est limité à 75 % environ de la quantité de H² passant dans la zone de réaction, tandis que la teneur en potassium du catalyseur est fixée à environ 1,5 % en poids et le produit contient ainsi des proportions notables d'hydrocarbures oxygénés; 50

7° On ajoute de l'eau dans la zone de réaction;

8° On refroidit le produit sortant de la zone de réaction suffisamment pour condenser le produit normalement liquide, on sépare ensuite le produit condensé du produit normalement gazeux, qu'on fait arriver dans une zone dans laquelle le gaz de synthèse de la charge est formé en faisant réagir une paraffine normalement gazeuse avec l'oxygène pour former un mélange contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. 55 60

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, BENOY, BLANCHARD et POSEY.

