

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 953.616



Perfectionnements apportés à un procédé de synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 30 septembre 1947, à 13^h 56^m, à Paris.

Délivré le 23 mai 1949. — Publié le 9 décembre 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 11 octobre 1944, au nom de M. Everett Anders JOHNSON. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet de conserver leur activité aux catalyseurs métalliques finement divisés ou supportés qu'on emploie pour faire la synthèse des hydrocarbures à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone et/ou dans les courants de gaz désulfurants. La présente invention a plus spécialement pour objet une installation à solides fluidifiés dans laquelle des catalyseurs métalliques sont mis en contact avec des fluides à l'état gazeux et où l'on soumet ensuite les catalyseurs à une oxydation suivie d'une réduction avant de mettre les catalyseurs métalliques au contact de quantités nouvelles de fluides à l'état gazeux.

La présente invention vise un procédé destiné à obtenir des produits de synthèse par réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène, procédé dans lequel un mélange à l'état gazeux comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est mis en contact avec un catalyseur de synthèse dans des conditions de synthèse ; le procédé consiste à utiliser comme catalyseur des particules de fer auxquelles on a donné une activité catalytique au moyen d'une opération d'oxydation à haute température suivie par une opération

de réduction effectuée elle aussi à haute température.

La présente invention vise aussi un procédé destiné à obtenir des produits de synthèse par réaction d'oxyde de carbone et d'hydrogène et dans lequel un mélange à l'état gazeux comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est mis en contact avec un catalyseur de synthèse dans des conditions de température de synthèse, le procédé consistant à utiliser, comme catalyseur de synthèse, du fer finement divisé qui a été préparé en soumettant une masse quasi-liquide de fer finement divisé sous forme de suspension dense à une oxydation et à une réduction à des températures sensiblement supérieures aux températures correspondant aux conditions de synthèse.

La désulfuration des gaz et des vapeurs est un problème auquel les industries des huiles et des gaz de pétrole ont dû faire face depuis leur origine ; cependant, on n'a encore trouvé jusqu'ici à ce problème aucune solution tout à fait satisfaisante. La présente invention a pour objet un procédé et un dispositif permettant de réduire la teneur en soufre des gaz et des vapeurs d'une façon

plus efficace et avec des frais d'installation et de traitement inférieurs à ceux qu'entraînent tous les autres procédés.

Dans le procédé « Synthol » de production d'hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, il était nécessaire jusqu'ici que la teneur en soufre du gaz de charge de l'opération de synthèse fut ramenée au-dessous de 11,5 milligrammes environ par m³ de gaz, et de préférence au-dessous de 4,6 milligrammes. Pour atteindre ce degré de désulfuration il était nécessaire d'employer un matériel coûteux pour l'opération préliminaire de désulfuration. L'un des objets de la présente invention est de supprimer cette opération indépendante de désulfuration et de permettre d'effectuer la désulfuration à l'aide du catalyseur de synthèse lui-même.

Un autre objet de la présente invention est une installation dans laquelle on peut employer économiquement des gaz de charge ayant une teneur en soufre relativement élevée pour la réduction catalytique des oxydes de carbone destinés à produire des hydrocarbures.

La présente invention a aussi pour objet de maintenir le fer utilisé comme catalyseur dans un état d'activité élevée pour qu'il puisse remplir le rôle auquel on le destine d'une façon plus efficace et pendant une période de temps plus longue qu'il n'a été possible jusqu'ici.

L'invention a encore pour objet d'éviter une accumulation nuisible de soufre ou de composés sulfurés sur le fer utilisé comme catalyseur et de fournir un procédé et un dispositif perfectionnés permettant d'éliminer les composés sulfurés et de rendre au catalyseur un état d'activité élevée.

La présente invention a pour objet particulier un procédé et un dispositif permettant d'éliminer les composés sulfurés des fluides à l'état gazeux comprenant des mélanges CO₂ et des vapeurs d'hydrocarbures.

La présente invention est particulièrement utile parce qu'elle vise un procédé et un dispositif économiques pour la transformation des gaz contenant du soufre par la réduction catalytique des oxydes de carbone. C'est pourquoi la présente invention a aussi pour objet un procédé et un dispositif perfection-

nés permettant de retirer des catalyseurs de synthèse, par intermittence ou d'une façon continue, le soufre qu'ils peuvent contenir, de rendre leur activité aux catalyseurs et d'employer de nouveau les catalyseurs réactifs dans une opération de synthèse. Les personnes compétentes découvriront d'autres objets de l'invention au fur et à mesure de la description détaillée qu'on en va faire.

Pour mettre en œuvre la présente invention, on emploie comme catalyseur du fer finement divisé qui peut être « fluidifié » ou maintenu en suspension sous forme d'une phase dense turbulente dans des courants ascendants de gaz ou de vapeurs. Ce catalyseur est utilisé dans une zone de réaction qui peut être, par exemple, une zone de transformation pour synthèse d'hydrocarbures ou une zone de désulfuration. Avant que l'efficacité catalytique du catalyseur soit réduite de façon exagérée par les accumulations de soufre, on met le catalyseur en contact, par intermittence ou d'une manière continue, avec de l'oxygène ou un gaz oxydant pendant qu'il est en suspension dans le gaz oxydant sous forme d'une phase dense et turbulente, à une température comprise approximativement entre 539 et 1.093° C. Le catalyseur soumis à ces conditions est oxydé, le soufre éliminé sous forme d'anhydrique sulfureux et tous les dépôts carboniques sous forme d'oxydes de carbone. Le catalyseur oxydé est ensuite réduit par l'hydrogène ou tout autre gaz réducteur convenable, également à haute température, en sorte que l'oxyde de fer est ramené à un stade inférieur d'oxydation et, dans la plupart des cas même, pratiquement à l'état de fer tout à fait pur. Pour obtenir le maximum d'activité du catalyseur, on peut aussi oxyder et réduire le catalyseur à plusieurs reprises avant de le remettre en suspension dans le courant de gaz de la réaction, ou bien on peut recycler d'une façon continue une partie importante du catalyseur réduit que l'on renvoie dans la zone d'oxydation tandis qu'on renvoie le reste du catalyseur réduit dans la zone de réaction. On peut également utiliser le catalyseur que l'on envoie à l'opération d'oxydation pour désulfurer au préalable les gaz de charge à transformer en hydrocarbures.

Etant donné que la température d'une zone de réaction « Synthol » est ordinairement voisine de 205° C à 343° C environ et que la température des zones d'oxydation et de réduction est supérieure à 371° C, sa valeur étant de préférence comprise entre 539° C et 1.093° C, le problème qui se pose est d'utiliser la chaleur de la meilleure façon. On peut placer des échangeurs de chaleur dans chacune des suspensions turbulentes de catalyseur en phase dense, ou bien on peut régler les températures de chacune des phases denses en recyclant le catalyseur qui en provient après l'avoir fait passer par un échangeur de chaleur d'où on le renvoie à cette phase dense, mais dans les opérations d'oxydation et de réduction, il est extrêmement avantageux d'utiliser une installation à contre-courant à plusieurs étages dans laquelle le catalyseur descend de phase dense en phase dense à contre-courant des gaz ascendants. De cette façon, le catalyseur lui-même peut être introduit dans le haut de la zone d'oxydation à une température de seulement 205° C environ, ou même moins, et, tandis qu'il descend d'étage en étage dans l'appareil d'oxydation, il s'échauffe parce que la réaction est exothermique si bien qu'il quitte la partie inférieure de la zone d'oxydation à une température d'environ 760° C à 870° C. Ce catalyseur chaud descend de même d'étage en étage à travers une zone de réduction à contre-courant d'un gaz réducteur froid introduit dans le bas de la zone, ce qui réduit au minimum le refroidissement à faire subir au catalyseur avant sa réintroduction dans la zone de transformation. On peut supprimer toute élévation de température appréciable dans la zone d'oxydation au moyen d'échangeurs de chaleur placés dans les diverses phases denses ou en utilisant, en même temps que l'oxygène, du gaz inerte en quantité suffisante pour évacuer la chaleur en excès.

Une autre caractéristique des installations d'oxydation et de réduction à contre-courant est qu'on y utilise les gaz oxydants et réducteurs respectivement avec le meilleur rendement. Etant donné que les gaz doivent s'élever à travers un catalyseur en phase dense, à une vitesse dont la valeur doit être déterminée avec une assez grande précision

si l'on veut maintenir l'état désiré de phase dense, on ne peut pas utiliser complètement le gaz en le faisant traverser une seule fois la phase dense. Quand on emploie un seul étage d'oxydation ou de réduction, une partie importante des gaz qui sortent du haut de l'une des zones peut être recyclée en la renvoyant dans le bas de la même zone au moyen d'un ventilateur de circulation approprié, capable de supporter les températures élevées des particules de catalyseur que les gaz peuvent entraîner et de résister à l'érosion qu'elles tendent à causer. Cependant, si l'on emploie une installation à contre-courant à plusieurs étages, on peut, en se servant d'un nombre suffisant d'étages, utiliser efficacement la plus grande partie des gaz réducteurs et oxydants dans leurs zones respectives, ce qui évite d'avoir à recycler les gaz.

La description détaillée qu'on va faire d'exemples particuliers de la présente invention permettra de mieux comprendre celle-ci. On la lira en se reportant au dessin annexé sur lequel :

La figure 1 est un schéma de principe d'une installation utilisée pour la synthèse des hydrocarbures où l'on applique la présente invention pour la réactivation du catalyseur ;

La figure 2 est un schéma de principe d'une installation à contre-courant destinée à effectuer l'oxydation et la réduction.

On peut préparer le catalyseur à base de fer utilisé dans la présente invention, en grillant du nitrate de fer avec addition facultative de promoteurs, et avec ou sans matière support. On peut précipiter une solution de nitrate de fer qui peut contenir jusqu'à 25 % de cuivre (par rapport au poids de fer), sur une argile traitée à l'acide telle que le Super-Filtrol, le Kieselguhr ou un support analogue, au moyen de carbonates alcalins ; on sèche ensuite et on imprègne avec 0,5 à 3 % environ de carbonate de potassium. Après grillage, le catalyseur ainsi préparé peut être introduit directement dans un réacteur de synthèse à oxyde de carbone et réduit par l'hydrogène à l'état de fer métallique. Si le catalyseur n'est pas réduit d'une façon pratiquement totale, la réaction « Synthol » donne du méthane à l'exclusion des produits désirés.

Le catalyseur à base de fer peut être du type employé pour la synthèse de l'ammoniac. On peut brûler du fer pur dans un courant d'oxygène, faire fondre l'oxyde 5 (Fe_3O_4) et casser ou broyer la masse fondue pour l'utiliser telle quelle. On peut ajouter des promoteurs à la masse fondue, par exemple 2,5 % de silicium, 2,5 % de titane, 5 % de permanganate de potassium, etc. 10 (tous pourcentages donnés en poids par rapport au fer).

Autre exemple : pour préparer le catalyseur, on peut décomposer du fer carbonyle pour former de la poudre de fer, ajouter 1 % 15 de carbonate de sodium, ou environ 5 % d'alumine destinés à servir de promoteurs, donner à la poudre mélangée au promoteur la forme de boulettes, fritter celles-ci pendant quatre heures environ à une température de 843° C à 899° C environ et réduire finalement les boulettes frittées à 843° C 20 environ au moyen d'un gaz réducteur tel que l'hydrogène. Les particules de catalyseur préparées par broyage de ces boulettes 25 peuvent avoir une densité volumétrique d'environ 1.920 à 2.400 kg par m³.

Le catalyseur dont il est fait mention dans les exemples suivants est un catalyseur dans lequel le fer est déposé sur un support finement divisé tel qu'une argile traitée à l'acide 30 (Super-Filtrol, Céélite, Kieselguhr ou des produits analogues). Le fer peut être déposé sur le support sous forme de nitrate de fer, puis grillé et réduit, ou bien il peut être 35 déposé à l'intérieur du support en décomposant le fer dans le support carbonyle. On peut modifier l'activité du fer finement divisé enrobé dans son support ou porté par lui en y ajoutant des composés métalliques 40 alcalins et/ou des composés tels que les oxydes, hydroxydes, carbonates ou halogénures de cérium, de chrome, de cuivre, de manganèse, de molybdène, de thorium, de titane, de zirconium, etc. On peut ajouter ce 45 composé ou ces composés au fer réduit qui sert de catalyseur, à l'état aqueux ou sec, soit avant, soit après réduction. On peut également décomposer des carbonyles vaporisables de cobalt, fer, nickel ou ruthénium, 50 de façon à provoquer le dépôt du métal correspondant dans ou sur le support ou sur le fer qui sert de catalyseur, de

préférence en présence d'un gaz réducteur.

Le catalyseur à base de fer préparé par les méthodes précédentes ou une méthode 55 classique quelconque doit être sous forme de particules de petites dimensions, c'est-à-dire de particules dont le diamètre est compris entre 10 et 200 microns environ ou, de préférence entre 20 et 100 microns environ. 60 Quand le catalyseur est dans cet état de fine division, on peut le « fluidifier » au moyen d'un courant de gaz ascendant et la vitesse verticale du gaz destiné à créer cette « fluidification » doit être telle que la densité 65 volumétrique diminue ou que le volume occupé par une masse donnée de catalyseur augmente jusqu'au point où les particules du catalyseur sont séparées les unes des autres par une pellicule gazeuse et sont ainsi sus- 70 pendues dans une phase quasi-liquide dense mais très turbulente qui est surmontée par une phase de catalyseur diluée ou dispersée de très faible densité. La densité de la phase de catalyseur fluidifié dense et turbulente 75 peut être d'environ 30 à 90 % (généralement d'environ 50 à 60 %) de la densité du catalyseur au repos. On obtient cette densité en donnant aux gaz des vitesses verticales appropriées ; pour un catalyseur constitué 80 par du fer supporté par du « Super-Filtrol » finement divisé, ces vitesses peuvent être approximativement de l'ordre de 0,12 m à 1,22 m par seconde ; elles peuvent être comprises, par exemple, entre 0,30 m et 0,61 m 85 environ par seconde. Si les particules de catalyseur à base de fer sont plus lourdes, des vitesses plus élevées peuvent être nécessaires.

On va expliquer maintenant, en se reportant à la figure 1, comment la présente 90 invention est utilisée dans une opération de synthèse des hydrocarbures. On introduit un gaz composé d'hydrocarbures, tel que le gaz naturel (qui peut se composer principale- 95 ment de méthane) par la canalisation 10 dans l'appareil 11 de préparation du gaz de synthèse et on le brûle partiellement avec de l'oxygène ou de l'air provenant de la tubulure 12 dans des conditions propres à 100 produire un mélange gazeux composé essentiellement d'oxyde de carbone et d'hydrogène. La préparation du gaz de synthèse peut être effectuée à une température de

l'ordre de 982° C à 1.204° C en l'absence de catalyseur, ou à des températures plus basses s'il existe un catalyseur. On peut utiliser également du gaz carbonique et/ou de la vapeur d'eau dans l'appareil de préparation du gaz de synthèse et on peut employer les différents gaz dans des proportions convenables pour obtenir la proportion désirée d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone. Bien que l'on puisse utiliser une proportion d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone de 1/1, on préfère préparer un gaz de synthèse où la proportion d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone est d'environ 2/1. On peut recycler tous les gaz qui n'ont pas réagi au cours de l'opération de synthèse en les renvoyant, soit directement au réacteur de synthèse, soit à l'appareil de préparation du gaz de synthèse. Comme l'invention ne concerne pas l'opération elle-même de préparation du gaz de synthèse, cette opération n'a pas besoin de description détaillée.

Le mélange de gaz de synthèse contient au moins une molécule et, de préférence, environ 2 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone, en même temps que des diluants inévitables tels que l'azote et le gaz carbonique. Ces diluants sont relativement inertes et ils ne sont pas nuisibles quand ils n'existent qu'en petites quantités, mais si on les laisse s'accumuler en quantités appréciables, la capacité utile du réacteur sera grandement réduite. La combustion partielle du méthane avec l'oxygène donne un gaz de synthèse contenant approximativement 2 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone. Ce mélange de gaz passe par la canalisation 13 pour arriver au réacteur de synthèse 14 à une température approximative de 204° C, un compresseur 15 étant utilisé quand l'appareil de préparation 11 fonctionne à une pression plus basse que celle du réacteur 14. La proportion réelle d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone dans l'ensemble des gaz qui pénètrent dans le réacteur peut être beaucoup plus grande que 2/1 à cause de la concentration élevée en hydrogène du gaz recyclé comme on l'indiquera plus loin.

Le réacteur 14 peut fonctionner sous une pression de l'ordre de 3,5 à 35 kg/cm², par

exemple 5,3 kg/cm² environ, et à une température de l'ordre de 232° C à 346° C, par exemple 288° C environ. Une installation industrielle pour la production d'environ 636 m³ par jour de produits liquides obtenus par synthèse d'hydrocarbures (butane compris) peut demander, si l'on opère à une pression de 4 à 5 atmosphères, un réacteur d'au moins 9,15 m environ de diamètre et 18,30 m de hauteur, contenant une charge de 908 à 1.362 tonnes ou davantage de produits catalyseurs (y compris le support du catalyseur). Des réacteurs de diamètre plus petit, mais de hauteur plus grande, demandent des pressions plus élevées. Avec un catalyseur constitué par du fer reposant sur un support, le réacteur peut être prévu pour une vitesse ascendante des gaz d'environ 0,30 à 0,15 m par seconde. En partant de ces principes généraux, on peut déterminer les dimensions, la forme, etc., de réacteurs convenant à d'autres catalyseurs et d'autres conditions de fonctionnement.

Les quantités de gaz de synthèse à charger peuvent être approximativement de 169.890 m³ par heure (tous les volumes de gaz étant donnés à 60° F, soit 15°6 C et à la pression atmosphérique). Dans cet exemple particulier, le gaz de synthèse est introduit à une pression d'environ 5 atmosphères au travers d'une plaque ou grille de distribution 16 au-dessus de laquelle se trouve la masse dense du catalyseur fluidifié en suspension qui se compose d'environ 10 % en poids de fer finement divisé porté par une argile traitée à l'acide telle que le Super-Filtrol, dont les particules ont des diamètres compris entre 1 et 100 microns environ, et pour la plupart entre 10 et 80 microns environ. On peut régler la température au moyen d'échangeurs de chaleur convenables montés à l'intérieur du réacteur lui-même ; dans ce cas le diamètre du réacteur doit être augmenté pour tenir compte de la surface correspondant aux sections droites des éléments d'échangeurs de chaleur verticaux. On peut aussi régler la température en retirant du réacteur une partie des solides fluidifiés, en faisant passer ceux-ci dans un réfrigérant et en les renvoyant ensuite au réacteur. On peut agir sur la température en injectant un liquide vaporisable, tel que l'eau ou une partie des hydro-

carbures, directement dans la masse du catalyseur fluidifié. Sur le dessin, le serpentin de réfrigération 17 représente schématiquement l'un quelconque de ces dispositifs de réglage de la température.

Pour empêcher les particules de catalyseur entraînées de sortir par le haut du réacteur avec le courant de gaz effluent, on peut employer un dispositif de séparation 18 genre « cyclone » dont les tuyaux plongeurs pénètrent dans ce cas directement à l'intérieur de la phase dense du réacteur. On peut aussi employer des filtres en porcelaine ou tout autre dispositif connu permettant de séparer des solides finement divisés et des gaz. La vitesse volumétrique à l'intérieur du réacteur peut être, en général, voisine de 50 à 500 volumes de gaz ou davantage par heure et par volume occupé par la phase dense du catalyseur présent dans le réacteur, par exemple 150 m³ environ par heure et par mètre cube de phase dense de catalyseur.

On peut faire passer le courant effluent à travers le condenseur 19 qui peut être du type à faisceau tubulaire ou du type à contre-courant avec liquide épurateur ; pour effectuer la condensation de l'eau qui se forme au cours de la synthèse. On introduit les produits refroidis dans le séparateur 20 d'où l'on retire, par la canalisation 21, un liquide aqueux, c'est-à-dire l'eau mélangée aux produits solubles dans l'eau. Les gaz sont envoyés par le compresseur 22 dans le bas de l'absorbeur 23 et lessivés par l'huile d'absorption introduite par la canalisation 24, pour récupérer les hydrocarbures condensables. On peut recycler les gaz non absorbés qui sortent du haut de l'absorbeur par la canalisation 25, en utilisant la canalisation 26 pour les renvoyer dans le réacteur 14, ou bien on peut les ramener par les canalisations 27 et 28 à l'appareil 11 de préparation des gaz de synthèse, ou enfin on peut les évacuer par la tubulure 29. Une partie au moins des gaz peut être évacuée pour empêcher l'accumulation de l'azote dans l'installation et l'on comprendra que l'on peut employer un dispositif approprié pour séparer l'azote des gaz qui doivent être recyclés dans l'installation. Les gaz recyclés peuvent comprendre une proportion plus élevée d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone que

le mélange de gaz de synthèse préparé en sorte que, dans le réacteur lui-même, cette proportion peut dépasser nettement 2/1.

L'huile d'absorption enrichie passe par l'échangeur de chaleur 30 pour se rendre à l'alambic 31 muni d'un réchauffeur 32. Le produit de tête qui sort de l'alambic passe par les canalisations 33 et 34 pour arriver à l'appareil de fractionnement 35, tandis que les produits de queue provenant de l'alambic sont renvoyés par la canalisation 36, l'échangeur de chaleur 30, le réfrigérant 37 et la canalisation 24 dans le haut de l'absorbeur.

Les hydrocarbures liquides provenant du séparateur 20 passent par les canalisations 38 et 34 et vont à l'appareil de fractionnement 35 dans lequel une partie du liquide provenant de la canalisation 36 peut être introduite au moyen des canalisations 39, 38 et 34.

L'installation de fractionnement est schématiquement représentée sous la forme d'une colonne unique d'où les gaz stabilisés sont renvoyés à l'appareil de préparation du gaz de synthèse par la canalisation 28, un courant d'hydrocarbures normalement gazeux sortant par la canalisation 40, un courant d'essence par la canalisation 41, un courant d'hydrocarbures plus lourds par la canalisation 42 et le résidu par la canalisation 43. On doit comprendre que l'on peut employer n'importe quel type connu d'appareil de fractionnement et de dispositifs de récupération des produits, ces appareils et dispositifs étant mentionnés dans la description schématique qu'on vient de faire.

Le catalyseur qui se trouve dans le réacteur 14 perd petit à petit son efficacité, particulièrement quand la matière de charge contient des quantités appréciables de soufre. Pour conserver au catalyseur une activité sensiblement constante, on retire d'une façon continue ou intermittente une partie des solides qui forment le catalyseur, directement de la phase dense qui se trouve dans le réacteur, au moyen d'un tube d'équilibre de pression 44 dont la partie supérieure pénètre de préférence à l'intérieur de la phase dense et qui peut faire partie intégrante de la paroi du réacteur. Dans ce tube d'équilibre, on maintient le catalyseur à

l'état fluidifié en y introduisant un gaz d'aération par la canalisation 45. Ce gaz peut être une partie du gaz de synthèse, du gaz recyclé ou un gaz analogue. On laisse tomber le catalyseur de la partie inférieure du tube, en quantités réglées au moyen de la vanne 46, dans le conduit 47 d'où il est amené dans la chambre d'oxydation 48 par de l'oxygène, de l'air, de la vapeur d'eau ou tout autre gaz oxydant provenant de la source 49. La chambre d'oxydation 48 peut être de dimensions relativement faibles par rapport au réacteur; ce peut être, par exemple, un récipient cylindrique, d'environ 0,3 m à 1,5 m de diamètre et d'environ 1,5 m à 4,5 m de haut. On doit régler la vitesse ascendante du gaz dans la chambre 48 pour y maintenir le catalyseur sous forme d'une phase dense et turbulente en suspension, c'est-à-dire que, dans ce cas particulier, elle doit être de l'ordre de 0,3 m à 0,60 m environ par seconde. Etant donné que l'oxygène ne peut pas être complètement utilisé au cours d'un passage unique à travers la chambre d'oxydation, une partie au moins du gaz qui sort du haut de la chambre d'oxydation par la canalisation 50 peut être recyclée au moyen du ventilateur 51 et de la canalisation 52. Une partie au moins des gaz comprenant l'anhydride sulfureux libéré, les oxydes de carbone, etc., est évacuée hors de l'installation par la canalisation 53. La chambre d'oxydation doit fonctionner à une température de l'ordre de 399° C à 1.093° C environ (de préférence 504° C à 704° C environ) ou, par exemple, au voisinage de 649° C, et à une pression qui est sensiblement la même que celle qui est employée dans le réacteur 14. Il se produit un dégagement de chaleur considérable au cours de l'oxydation du catalyseur et cette chaleur peut être absorbée par un échangeur de chaleur représenté schématiquement par le réfrigérant à serpentins 54. Pour des raisons pratiques, les échangeurs de chaleur ordinaires ne conviennent pas à des températures aussi élevées et il peut être plus avantageux de réaliser le réglage de la température en retirant le catalyseur en phase dense par un conduit en matière réfractaire, en refroidissant le catalyseur ainsi retiré par contact direct ou indirect avec de l'eau ou un autre fluide de refroidissement

et en renvoyant le catalyseur refroidi dans la zone d'oxydation. On poursuit de préférence l'oxydation jusqu'à ce que sensiblement tout le soufre ait été éliminé sous forme d'anhydride sulfureux et que le fer présent dans la combinaison qui constitue le catalyseur ait été transformé en oxyde ferrique.

On peut retirer le catalyseur oxydé de la phase dense du catalyseur et de la chambre d'oxydation 48 par le tube d'équilibre de pression 55 dans le bas duquel est introduit un gaz d'aération par la canalisation 46 afin de maintenir le catalyseur à l'état « fluidifié ». Le catalyseur oxydé peut être ensuite envoyé, après passage par le conduit 57, à la chambre de réduction 58 au moyen d'hydrogène ou d'un gaz riche en hydrogène provenant de la source 59. Là, de nouveau, on maintient la vitesse ascendante des gaz à une valeur permettant de maintenir le catalyseur à l'état de phase dense et turbulente en suspension et, pour utiliser au mieux le gaz réducteur, une partie appréciable de celui-ci peut être recyclée au moyen du ventilateur 59 et de la canalisation 60 tandis que le reste, qui se compose essentiellement de vapeur d'eau et d'hydrogène, etc., est évacué par la canalisation 61. L'opération de réduction s'effectue à une température et à une pression sensiblement identiques à celles de l'opération d'oxydation et s'il est nécessaire ou désirable, on peut régler la température de la chambre de réduction au moyen d'un échangeur de chaleur ou d'un recyclage du catalyseur ou bien en faisant passer le catalyseur à recycler par un réchauffeur extérieur.

Quand le catalyseur a été réduit au stade inférieur d'oxydation désiré, le fer étant de préférence réduit jusqu'à la forme métallique, on retire par le bas, au moyen du tube d'équilibre de pression 62 qui est muni d'un réfrigérant 63 destiné à refroidir le catalyseur réduit jusqu'à une température de l'ordre de 204° C à 260° C. Là encore le catalyseur qui se trouve dans le tube d'équilibre est maintenu dans un état aéré grâce à l'introduction d'un gaz d'aération par la tubulure 64. On renvoie le catalyseur du bas du tube d'équilibre 64 dans le réacteur 14 par le conduit 65 au moyen de gaz de syn-

thèse provenant de la canalisation 66. Les tubes d'équilibre de pression 55 et 62, comme le tube d'équilibre 44, sont munis à leur base de vannes convenables servant à régler l'écoulement du catalyseur. On préfère renvoyer le catalyseur au réacteur au-dessus de la plaque de distribution 16 quoiqu'on puisse introduire ce catalyseur au-dessous de la plaque de distribution si ses orifices sont suffisamment grands pour permettre la distribution du catalyseur aussi bien que celle des gaz. On peut placer également des plaques de distribution au bas des chambres d'oxydation 48 ou de réduction 58.

15 Dans certains cas il peut être avantageux de renvoyer une partie au moins du catalyseur réduit dans la chambre d'oxydation et d'oxyder et de réduire alternativement le catalyseur un certain nombre de fois avant de le renvoyer dans le réacteur ; dans ce but, on peut employer un tube vertical et une canalisation de transfert distincts ou effectuer le transfert directement du bas du tube d'équilibre 62 au bas de la chambre d'oxydation 48 par un conduit (non représenté sur la fig. 1) au moyen d'un gaz contenant de l'oxygène.

On voit, dans l'installation qu'on vient de décrire en s'aidant de la fig. 1, que le catalyseur n'est pas seulement débarrassé du soufre d'une façon continue ou intermittente, mais qu'il est également débarrassé de tous les autres poisons de catalyseur qu'on peut éliminer par oxydation et réduction à hautes températures. De plus, l'activité du catalyseur lui-même est augmentée par les opérations répétées d'oxydation et de réduction. La régénération continue ou intermittente d'une partie du catalyseur permet au réacteur principal de rester en fonction pendant une période de temps indéfinie avec un catalyseur d'activité élevée. Etant donné que la réactivation du catalyseur élimine effectivement le soufre de l'installation, il n'est pas nécessaire d'employer des traitements de désulfuration coûteux pour les hydrocarbures introduits dans l'appareil de préparation du gaz de synthèse ou pour le gaz de synthèse qu'on charge dans le réacteur.

50 Sur la fig. 2, on a représenté une installation d'oxydation et de réduction que l'on peut pratiquement utiliser à la place de la

chambre d'oxydation 48 et de la chambre de réduction 58 de la fig. 1. Ici, quand le catalyseur à base de fer déactivé, contaminé ou contenant du soufre, sort de la partie inférieure du tube d'équilibre 44 par la vanne 46, il est recueilli par un gaz transporteur convenable, tel que l'air ou le gaz provenant de la canalisation 29 et entraîné par ce moyen, dans la canalisation 67 pour aboutir à la zone supérieure de la chambre d'oxydation 68 à contre-courant. La partie supérieure 69 à grand diamètre de cette chambre d'oxydation permet la séparation du gaz transporteur d'avec les particules de catalyseur et le gaz transporteur en même temps que le gaz d'oxydation usé, l'anhydride sulfureux, etc., sont évacués de la partie supérieure de la chambre d'oxydation par la canalisation 70. Des séparateurs « cyclone » ou des filtres sont utilisés là où ils sont nécessaires ou désirables.

Dans le cas présent, on introduit l'oxygène, l'air ou le gaz contenant l'oxygène par la canalisation 71 dans le bas de la chambre d'oxydation et on le fait monter à travers les plaques-distributrices 72, 72a, 72b, 72c, etc., à une vitesse permettant de maintenir le catalyseur en phases denses en suspension au-dessus de chacune de ces plaques-distributrices. Le catalyseur s'écoule de la phase dense située au-dessus de la plaque-distributrice supérieure jusqu'à la phase dense située au-dessus de la plaque distributrice supérieure en empruntant le chemin de descente 73, puis il descend de zone en zone en suivant les chemins de descente 73a, 73b, 73c, etc., chaque chemin de descente étant situé au-dessus d'une partie non perforée de la plaque distributrice en sorte que le catalyseur en phase dense qui s'écoule vers le bas n'est pas en contact avec la masse de gaz oxydant qui monte. Les chemins de descente vont jusqu'à une distance appréciable au-dessus de leurs plaques respectives afin d'assurer le maintien de phases denses d'épaisseur suffisante. Le chemin de descente 73 et les plaques perforées 72 peuvent être remplacés par des plateaux. Une plaque intermédiaire 72 ou 88 peut également ne pas être perforée et être munie d'un orifice de dégagement pour fluide sous forme gazeuse, placé au-dessous de la plaque, un orifice

d'entrée étant placé au-dessus de la plaque.

Le dispositif à contre-courant est particulièrement avantageux avec le présent procédé parce qu'il permet de préchauffer le catalyseur qui arrive pour le faire passer d'une température d'environ 288° C à la température d'oxydation d'environ 538° à 1093° C, et de préférence à 816° C environ dans les étages supérieurs, le maximum de température d'oxydation étant atteint à un ou deux étages de distance de la partie inférieure de la tour. Au bas de la tour la température est un peu abaissée par le courant relativement froid du gaz qui contient de l'oxygène, mais le catalyseur est encore suffisamment chaud aussi peut-on l'introduire dans le haut de la tour de réduction à une température d'environ 649° à 704° C. En outre, on utilise l'oxygène de façon si efficace dans le dispositif à contre-courant que le recyclage du gaz qui contient de l'oxygène n'est, en général, pas nécessaire.

Le catalyseur qui se trouve à l'étage inférieur de la chambre d'oxydation 68 est évacué par le tube d'équilibre de pression 74 où il est maintenu sous forme mouvante par le gaz d'aération introduit par la canalisation 75. Le catalyseur sort par la vanne 76 et il est emporté au moyen d'un gaz transporteur (provenant par exemple de la canalisation 29 d'évacuation des gaz) par une canalisation 77 jusqu'au haut de la chambre de réduction 78 dont la construction et le fonctionnement sont analogues à ceux de la chambre d'oxydation 68 et qui par suite n'a pas besoin d'être décrite en détails. Le gaz transporteur est évacué par la canalisation 79 en même temps que la vapeur d'eau, l'hydrogène résiduel, etc. On introduit de l'hydrogène ou du gaz riche en hydrogène par la canalisation 80. La réduction se fait dans les étages à contre-courant de telle façon que l'hydrogène est efficacement utilisé et, quoique le catalyseur soit un peu refroidi quand il descend d'étage en étage à travers la colonne 78, il est encore à une température supérieure à 538° C au moment où il quitte le bas de cette colonne par le tube d'équilibre de pression 81. Aussi munit-on ce tube d'équilibre d'un dispositif 82 d'absorption de la chaleur ; on peut, par exemple, entourer la colonne d'une enveloppe où se forme de la

vapeur d'eau à haute pression. On maintient le catalyseur qui se trouve dans le tube d'équilibre 81 à l'état mouvant en y introduisant un gaz d'aération provenant de la canalisation 83 et on peut le faire passer au moyen de la vanne 84 à partir du bas du tube vertical dans la canalisation 65 d'où il est renvoyé au réacteur 14. On peut aussi recycler le catalyseur réduit en le faisant arriver dans le haut de la chambre d'oxydation par la canalisation 85 et on peut ainsi l'oxyder et le réduire alternativement un certain nombre de fois avant de le renvoyer au réacteur. On peut encore renvoyer d'une façon continue une partie du catalyseur à la chambre d'oxydation tandis qu'on renvoie l'autre partie au réacteur.

Bien que la présente invention ait été décrite en l'appliquant à la synthèse des hydrocarbures faite à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone, il faut comprendre qu'elle s'applique aussi à la désulfuration des hydrocarbures gazeux, des gaz de synthèse ou, d'une façon générale, à la désulfuration d'autres courants de gaz. Le réacteur 14 peut donc être simplement une chambre de désulfuration dans laquelle on introduit les gaz contenant du soufre par la canalisation 13 et d'où l'on retire les gaz désulfurés, les dimensions de l'installation, les appareils et les conditions particulières de fonctionnement dépendant de la nature et de la quantité de gaz à désulfurer.

Pour une désulfuration simple, on peut employer l'appareil de la fig. 2. On peut introduire le gaz à désulfurer par la canalisation 80, retirer le gaz désulfuré par la canalisation 79, introduire un gaz oxydant par la canalisation 66 afin de transporter le catalyseur relativement usé par les canalisations 85 et 67 jusqu'au haut de la tour 78, introduire un gaz contenant de l'oxygène par la canalisation 71 et employer une partie du gaz désulfuré en provenance de la canalisation 79 pour introduire le catalyseur dans le bas du tube d'équilibre de pression 74 puis pour le renvoyer dans le haut de la tour 78. Dans ce cas, le catalyseur peut être constitué par du fer répondant à la description précédente, mais, de préférence, il est constitué par du fer ayant pour promoteur un oxyde, un hydroxyde ou un carbonate de métal alca-

lin, ou du cuivre, du nickel ou tout autre agent promoteur connu. La température de désulfuration dépend du catalyseur particulier et de la nature du composé sulfuré à éliminer, des températures relativement basses pouvant être utilisées d'une façon satisfaisante quand le soufre est facile à éliminer tandis que des températures de l'ordre de 204° à 315° C peuvent être nécessaires pour l'élimination complète de certains composés organiques sulfurés. Dans ce cas, on peut effectuer toute réduction nécessaire du catalyseur en même temps que l'opération de désulfuration elle-même et on peut brûler les composés sulfurés sur le catalyseur dans la tour d'oxydation à des températures de l'ordre de 399° C à 538° C en plaçant un réfrigérant à l'intérieur du tube d'équilibre de pression 74 si la combustion produit des températures plus élevées que celles que l'on désire avoir pour l'opération d'élimination du soufre. L'invention ne concerne pas l'utilisation d'un catalyseur particulier, car de tels catalyseurs et les conditions de fonctionnement qui leur conviennent sont connus dans la technique. La caractéristique importante de la présente invention est la désulfuration à contre-courant et à étages multiples obtenue au moyen de solides « fluidifiés ».

Bien que des réalisations particulières de la présente invention aient été décrites avec beaucoup de détails, on comprendra que ces exemples ont été donnés dans un but d'illustration et que la présente invention n'est pas limitée par eux car, en lisant la description précédente, les personnes compétentes se rendront compte qu'il existe d'autres variantes possibles et d'autres conditions de fonctionnement. Par exemple, on peut effectuer l'oxydation et la réduction dans la zone de synthèse elle-même en interrompant le passage de gaz de synthèse et en y plaçant un dispositif d'échange de chaleur approprié. On peut effectuer l'oxydation en utilisant de la vapeur d'eau à haute température, qui donnera ainsi de l'hydrogène utilisable à l'intérieur de l'installation ou au dehors. On peut effectuer la réduction avec du méthane ou de l'hydrogène que produit l'oxydation par la vapeur d'eau. On peut modifier l'installation de la fig. 2 pour l'utiliser dans des opérations endothermiques ou exo-

thermiques de préparation de gaz destiné à la synthèse. Toutes ces modifications, additions ou perfectionnements sont compris dans le cadre de la présente invention.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse des hydrocarbures qui présente les caractéristiques suivantes prises ensemble ou isolément :

1° Le procédé qui sert à obtenir des produits de synthèse par réaction d'oxyde de carbone sur de l'hydrogène en mettant en contact un mélange de gaz comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène avec un catalyseur de synthèse dans des conditions de synthèse, consiste à utiliser comme catalyseur des particules de fer qui ont été rendues catalytiquement actives par une opération d'oxydation à haute température suivie d'une opération de réduction effectuée aussi à haute température ;

2° On effectue l'opération d'oxydation en faisant monter un gaz oxydant à travers la masse constituée par les particules de catalyseur à une vitesse qui permet de maintenir les particules dans un état quasi-liquide de phase dense en suspension ;

3° On effectue l'opération de réduction en faisant monter le gaz réducteur à travers la masse constituée par les particules de catalyseur à une vitesse susceptible de maintenir les particules dans un état quasi-liquide de phase dense en suspension ;

4° Le procédé qui sert à réaliser la synthèse de produits par réaction d'oxyde de carbone sur de l'hydrogène en mettant en contact un mélange de gaz comprenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone avec un catalyseur de synthèse dans des conditions de synthèse, consiste à utiliser comme catalyseur de synthèse du fer finement divisé qui a été amené à cet état en soumettant une masse quasi-liquide, dense et en suspension, de fer finement divisé à une oxydation et à une réduction faites à des températures nettement supérieures à celles qui correspondent aux conditions de synthèse ;

5° Le catalyseur ainsi activé et amené à cet état est maintenu dans la zone de synthèse sous forme d'une masse dense quasi-liquide en suspension par le passage au tra-

vers de cette masse d'un courant de gaz ascendant animé d'une faible vitesse de l'ordre de 0,12 m à 0,60 m environ par seconde ;

5 6° Le procédé qui permet de faire la synthèse des hydrocarbures à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone consiste à mettre en contact un mélange d'hydrogène et
10 d'oxyde de carbone dans une zone de synthèse dans des conditions de synthèse avec un catalyseur constitué par du fer en poudre, fluidifié, maintenu sous forme d'une phase dense turbulente, en suspension, à
15 extraire d'une façon continue de la zone de synthèse une partie du catalyseur pour l'envoyer dans la zone d'oxydation, à faire passer le catalyseur dans la zone d'oxydation à
20 contre-courant d'un milieu oxydant, d'extraire le catalyseur de la zone d'oxydation pour l'envoyer dans une zone de réduction, à faire passer le catalyseur dans la zone de réduction à contre-courant d'un milieu réducteur, à retirer le catalyseur de la zone de réduction pour l'envoyer dans une zone de
25 refroidissement, à refroidir le catalyseur jusqu'à une température qui n'est pas sensiblement plus élevée que la température de la zone de synthèse, et à renvoyer le catalyseur refroidi dans la zone de synthèse ;

30 7° L'oxydation est effectuée en présence d'oxygène libre à une température comprise entre 371° et 1093° C et la réduction est effectuée en présence d'hydrogène à une température comprise également entre 371° C et
35 1093° C ;

8° Les particules de fer sont chauffées jusqu'à la température de frittage pendant l'une au moins des opérations ;

9° Le procédé de transformation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en hydrocarbures normalement liquides consiste à faire monter un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à travers une phase dense fluidifiée d'un catalyseur formé de particules
40 de fer finement divisé dans des conditions de synthèses, à oxyder périodiquement le catalyseur en faisant monter un gaz oxydant à travers le catalyseur avec une vitesse verticale propre à maintenir le catalyseur sous
45 forme d'une phase dense « fluidifiée », à maintenir la température du catalyseur entre 538° C et 1093° C environ pendant l'opé-

ration d'oxydation, puis à faire monter un gaz réducteur à travers le catalyseur oxydé
55 avec une vitesse verticale propre à maintenir le catalyseur sous forme d'une phase dense « fluidifiée » et à une température permettant de réduire pratiquement le catalyseur à l'état métallique, et à refroidir le catalyseur après l'opération de réduction avant de
60 le mettre de nouveau en contact avec de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans l'opération de synthèse ;

10° Les diamètres de la plupart des particules du catalyseur à base de fer sont compris entre 10 et 200 microns ; 65

11° Les particules de fer ont été contaminées par du soufre avant l'opération d'oxydation ;

12° Les particules de fer ont été contaminées par des dépôts charbonneux avant l'opération d'oxydation ; 70

12° Le catalyseur est maintenu en suspension dans un courant de gaz à partir de la base d'une colonne de catalyseur « fluidifié » ;
75 le catalyseur est transporté par ce courant jusqu'à une zone d'oxydation ayant une section droite de surface relativement grande ; on fait monter un gaz oxydant dans la zone d'oxydation à une vitesse propre à maintenir dans cette zone le catalyseur sous forme
80 d'une phase dense « fluidifiée » ; la température est maintenue dans cette zone d'oxydation entre 538° et 1093° C environ, le catalyseur fluidifié est retiré de la zone d'oxydation sous forme d'une colonne fluidifiée se
85 déplaçant vers le bas, le catalyseur est mis en suspension à partir de cette colonne dans un second courant gazeux et transporté par le courant gazeux jusqu'à une zone de réduction ; on fait monter un gaz à travers
90 la zone de réduction à une vitesse propre à maintenir le catalyseur à l'intérieur de la zone sous forme d'une phase dense « fluidifiée » ; on maintient dans la zone de réduction une température comprise entre 538° C
95 et 1093° C environ ; le catalyseur « fluidifié » est retiré de la zone de réduction sous forme d'une colonne de catalyseur aéré qui se déplace vers le bas et une partie au moins
100 du catalyseur est renvoyée du bas de la colonne à la zone d'oxydation ;

14° Le procédé de synthèse des hydrocarbures à partir d'hydrogène et d'oxyde de

carbone consiste à mettre en contact un courant gazeux formé par un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone contenant du soufre avec un catalyseur de synthèse en poudre « fluidifié » réagissant avec le soufre, toute en maintenant ledit catalyseur dans une première phase dense turbulente en suspension, à laisser déposer sur le catalyseur le soufre enlevé aux gaz, à retirer d'une façon continue une partie de catalyseur contenant du soufre de la première phase dense turbulente en suspension, à mettre en contact de catalyseur retiré de la phase précédente avec un gaz oxydant dans une seconde phase dense turbulente en suspension de façon que le soufre soit séparé du catalyseur, à transporter le catalyseur désulfuré dans une troisième phase dense turbulente de catalyseur en suspension, à mettre en contact le catalyseur avec un gaz réducteur, et à utiliser le catalyseur réduit dans une opération de synthèse des hydrocarbures ;

15° Le catalyseur réduit est mis en contact avec un mélange comprenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, dans des conditions de synthèse ;

16° Le procédé dans lequel les gaz sont mis en contact avec un catalyseur à base de fer porté par un support formé de particules de petites dimensions servant à emmagasiner la chaleur et dans lequel l'oxydation du catalyseur dégage une quantité considérable

de chaleur, consiste à introduire le catalyseur à la partie supérieure d'une zone d'oxydation, à faire descendre le catalyseur d'étage en étage à travers la zone d'oxydation, tout en maintenant le catalyseur dans un état de phase dense fluidifiée, à distribuer à chaque étage le gaz qui monte au travers du catalyseur en phase dense fluidifié de telle façon que le gaz oxydant soit efficacement utilisé et qu'il y ait une différence de température entre chaque étage en raison de l'absorption de la chaleur par le catalyseur et son support ainsi que du transfert de la chaleur des gaz aux solides, à extraire le catalyseur chaud du bas de la zone d'oxydation et à l'introduire à la partie supérieure d'une zone de réduction, à introduire un gaz réducteur à un niveau inférieur de la zone de réduction, à faire descendre le catalyseur d'étage en étage dans la zone de réduction à l'état de phase dense fluidifiée, à distribuer le gaz réducteur qui monte dans la zone et à le faire passer à chaque étage à travers le catalyseur en phase dense fluidifiée, enfin à extraire le catalyseur réduit de la partie inférieure de la zone de réduction.

Société dite :

STANDARD OIL COMPANY.

Par procuration :

D.-A. CASALONGA.

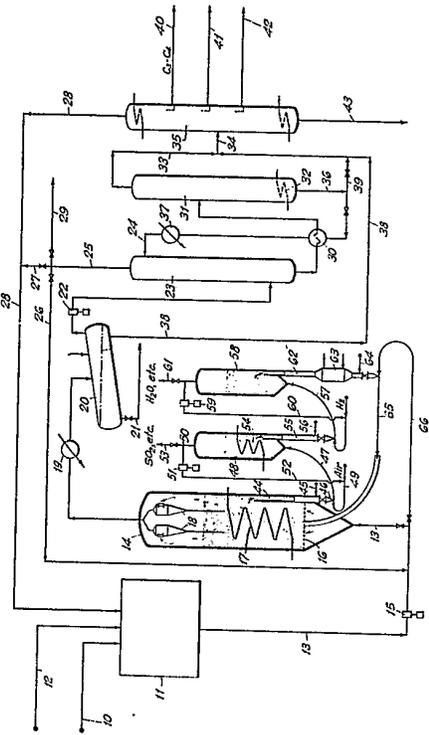


Fig. 1

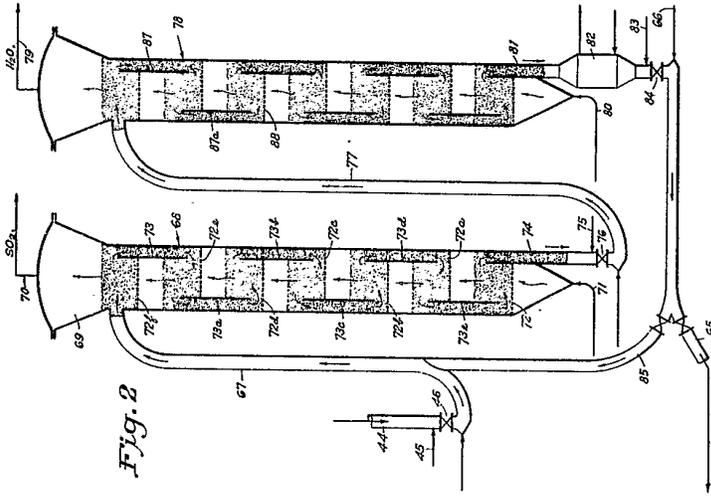


Fig. 2

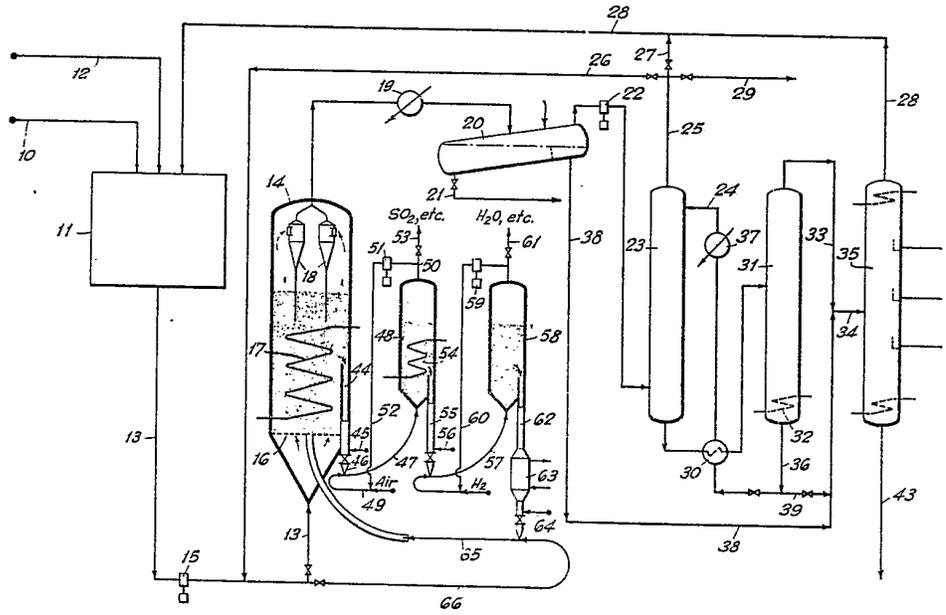


Fig. 1

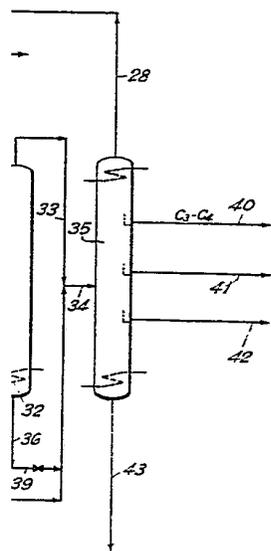


Fig. 2

