

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 953.667

Traitement des diluants solides dans la synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 1^{er} octobre 1947, à 14^h 47^m, à Paris.

Délivré le 23 mai 1949. — Publié le 12 décembre 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 27 février 1947, au nom de M. Simpson D. SUMMERFORD. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à une réaction de synthèse d'hydrocarbures perfectionnée. Elle a plus particulièrement trait à un procédé de synthèse d'hydrocarbures dans lequel un diluant solide tel que du sable est utilisé dans la zone de synthèse. Suivant cette invention, le sable est traité chimiquement et on élimine ainsi l'effet défavorable sur la sélectivité qui autrement se produirait. Suivant une forme de réalisation préférée de cette invention, une réaction de synthèse d'hydrocarbures est pratiquée en se servant d'un sable traité à l'acide comme diluant fluidifié.

On connaît bien dans la technique la manière de pratiquer les réactions de synthèse des hydrocarbures en mettant en contact l'hydrogène et les oxydes du carbone avec des catalyseurs dans des conditions diverses de température et de pression. Le catalyseur utilisé est généralement choisi parmi les métaux du groupe comprenant le fer, comme, par exemple, le fer, le cobalt et le nickel. Les catalyseurs sont utilisés soit seuls ou conjointement avec des supports tels que le kieselguhr, la terre à diatomées, les gels synthétiques, la silice et l'alumine. Des activants tels que le carbonate de sodium et de potassium, les oxydes de chrome, de zinc, d'alumine, de magnésium et les métaux alcalins sont utilisés avec les métaux du groupe comprenant le fer.

Ces catalyseurs sont utilisés dans des opérations soit à lit fixe, soit à catalyseur fluide.

Les températures utilisées dans la zone de réaction de synthèse sont très diverses, comme par exemple entre 150° C environ et 426° C environ, et sont généralement dans la gamme d'environ 176 à environ 385° C. De même, les pressions diffèrent considérablement et sont fonction des autres conditions de l'opération telles que le catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur, la nature des gaz d'alimentation et les températures utilisées. On a conseillé des pressions dans la gamme de 1 à 100 atmosphères environ et davantage. La nature des gaz d'alimentation introduits dans la zone de réaction de synthèse dépend quelque peu des températures et pressions particulières et du catalyseur utilisé. Par exemple, quand on utilise des catalyseurs du type au cobalt, on préfère se servir d'environ 1 mol d'oxyde de carbone pour environ 2 mols d'hydrogène, tandis que quand on se sert d'un catalyseur au fer, on peut utiliser une quantité égale de mols d'hydrogène et d'oxyde de carbone, ou bien 1 mol d'oxyde de carbone contre environ 2 mols d'hydrogène, dans les gaz de synthèse d'alimentation.

Les gaz de synthèse à base d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont produits par divers procédés. Le méthane ou gaz naturel peut être

oxydé au moyen d'un oxyde métallique réductible d'oxygène pur ou de gaz à base d'oxygène. D'autres matières d'alimentation peuvent être à base de charbon, de schiste et d'autres hydrocarbures. On peut pratiquer la réaction en un ou en plusieurs stades. Par exemple, un procédé consiste à se servir d'un procédé de reformage à deux stades en utilisant de la vapeur, du méthane et de l'anhydride carbonique pour la production de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Lorsqu'on utilise le méthane comme gaz d'alimentation et qu'on l'oxyde avec un oxyde de métal réductible, les réactions sont généralement pratiquées à des températures dans la gamme d'environ 760 à environ 1.100° C. Lorsque les gaz de synthèse sont produits par l'utilisation d'oxygène et de gaz naturel, les températures dans la zone de réaction sont habituellement de l'ordre d'environ 1.100 à environ 1.650° C.

On connaît le procédé consistant à mettre en contact des gaz et des solides en faisant monter les gaz dans une zone de traitement, renfermant une masse de solides finement divisés à mettre en contact, à une vitesse réglée afin de maintenir les solides dans la zone de traitement en un état quasi-liquide. Avec des conditions convenablement réglées, les particules solides subdivisées sont non seulement maintenues dans un état fortement turbulent, quasi-liquide et bouillonnant, mais il existe une circulation rapide et générale des solides fluidifiés dans tout le lit fluide.

Les procédés de cette nature, dans lesquels les solides fluidifiés sont mis en contact avec les gaz, présentent un certain nombre d'avantages constitutifs importants. Par exemple, on obtient un contact intime entre les gaz et les solides subdivisés fluides. Il est également possible de maintenir une température sensiblement uniforme dans tout le lit, par suite du transfert extrêmement rapide de chaleur d'une section du lit à l'autre à cause de la circulation rapide des solides subdivisés fluides. En outre, par suite du transfert rapide de chaleur entre les solides dans ces conditions, il est possible d'ajouter facilement de la chaleur à la masse à une allure extrêmement rapide ou d'en retirer. Dans ces réactions fluidifiées les petites particules solides ou catalyseurs subdivisés présentent habituellement des dimensions particulières de l'ordre d'environ 1 à

200 microns et plus. Ces particules sont suspendues dans un état bouillonnant fluide à l'aide des gaz ascendants de suspension dont la vitesse est comprise entre 3 et 150 cm. seconde.

Dans les réactions de synthèse des hydrocarbures, une difficulté que l'on éprouve consiste dans le dépôt de carbone sur le catalyseur. Ceci est particulièrement sérieux quand il s'agit d'un procédé fluidifié. Un des résultats de la formation de carbone consiste dans la fragmentation du catalyseur ce qui occasionne une fluidité médiocre et un faible transfert de chaleur dans la zone de synthèse. On perd ainsi le réglage de la température et le réglage de la réaction de synthèse entière. Diverses propositions ont été faites pour surmonter ou, tout au moins, réduire les effets défavorables provenant de la fragmentation du catalyseur. Selon l'une d'elles, on se sert d'un diluant inerte dans la zone de synthèse afin de maintenir la fluidité du catalyseur. Si l'on agit ainsi, le transfert de chaleur est maintenu à un niveau relativement élevé, par suite du fait que la fluidité du lit solide est également maintenue à un niveau désirable. Le réglage de la température et celui de la réaction de synthèse sont ainsi maintenus.

Toutefois, un désavantage de l'usage de sable réside dans le fait que certaines matières paraissent être combinées au sable qui exercent un effet défavorable sur la sélectivité du catalyseur. On a toutefois découvert maintenant que, pourvu que le sable subisse un traitement préalable par un acide, par exemple chlorhydrique, sulfurique, azotique, ou un acide similaire, on obtient des améliorations marquées. On comprendra plus facilement le procédé de cette invention en se reportant à l'exemple suivant indiquant une de ses formes de réalisation.

Exemple. — Trois opérations A, B et C furent pratiquées. L'opération A fut effectuée pendant une période telle que le pourcentage de carbone en poids sur le catalyseur était d'environ 36 %. Le catalyseur s'était fragmenté et sa densité avait diminué de 2,4 gr. cc. à 0,8 gr./cc. A ce point, il devenait relativement difficile de maintenir la fluidité du catalyseur, bien que la sélectivité et l'activité soient demeurées à un niveau élevé.

Une partie du catalyseur utilisé pour l'opé-

ration A fut mélangée à un tiers de volume de sable de silice non traité, et l'opération fut poursuivie comme opération B.

Une partie du catalyseur frais semblable à celui utilisé dans l'opération A fut mélangée à un volume égal de sable de silice traité et l'opération continua comme opération C. Le sable de l'opération C avait été traité par une

solution trois normal d'acide chlorhydrique, débarrassé d'acide par lavage, puis séché. Ce traitement a réduit la teneur en fer du sable de 1,66 % à 0,81 % et retiré les impuretés superficielles solubles dans les acides.

Les résultats des opérations respectives sont comme suit :

	OPÉRATION		
	A.	B.	C.
Température.....	343° C.	343° C.	343° C.
Pression manométrique.....	28 kg/cm ²	28 kg/cm ²	18 kg/cm ²
Rapport d'hydrogène à CO.....	2 à 1	2 à 1	2 à 1
CO ²	8 %	8 %	8 %
Rendement %/m ³ H ² + CO consommé.....	183	117	182

* cc. d'hydrocarbures ayant 4 atomes et plus de carbone par molécule.

D'après ce qui précède, il est évident que l'on a obtenu des résultats inattendus en opérant suivant ce procédé.

Cette invention peut être appliquée avec n'importe quel type de sable, particulièrement avec du sable de silice. Bien que l'on préfère l'acide chlorhydrique, d'autres acides, comme, par exemple, les acides de soufre, tels que l'acide sulfurique, et l'acide azotique sont satisfaisants. On préfère, en général, que la concentration des acides soit dans la gamme d'environ 3 à 12 normal.

Le procédé de cette invention n'est pas limité par une théorie quelconque concernant le mode d'opération.

RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse d'hydrocarbures dans lequel l'oxyde de carbone et l'hydrogène réagissent dans une zone de synthèse afin de former des constituants d'hydrocarbures renfer-

mant plus d'un atome de carbone par molécule, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On maintient le catalyseur dans une condition fluidifiée et on le mélange avec un diluant inerte fluidifié préalablement traité par un acide;

2° Ce diluant est à base de sable;

3° Le sable a été traité au préalable par une solution d'acide chlorhydrique 3 à 12 normale;

4° Le procédé est plus particulièrement applicable à un catalyseur au fer ayant tendance à se désagréger par suite de la formation de carbone.

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.
 Par procuration :
 SIMONOT, RINEX, BLUMHILL et POST.