

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 954.643

## Procédé de synthèse d'hydrocarbures.

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

Demandé le 24 octobre 1947, à 14 heures, à Paris.

Délivré le 13 juin 1949. — Publié le 28 décembre 1949.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 9 novembre 1946, au nom de M. Lendsay J. GRIFFEN, jr. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé perfectionné de synthèse d'hydrocarbures. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de synthèse d'hydrocarbures dans lequel on emploie des particules solides finement divisées comme catalyseur, à l'état fluidifié. L'invention concerne spécialement un procédé dans lequel la vitesse de formation du carbone et la concentration en carbone du catalyseur comprenant un métal du groupe du fer sont réglés par addition de vapeur aux gaz totaux de charge entrant dans la zone de réaction. La sélectivité et le rendement en produits totaux sont simultanément et concurremment réglés par traitement continu d'une partie du catalyseur au moyen d'hydrogène ou d'un courant contenant de l'hydrogène et retour du catalyseur régénéré dans la zone de réaction.

On sait dans le métier effectuer la synthèse des hydrocarbures par mise en contact d'hydrogène et d'oxydes du carbone avec des catalyseurs dans des conditions variées de température et de pression. Le catalyseur employé est habituellement choisi parmi les métaux du groupe du fer, tels que le fer, le cobalt et le nickel. Les catalyseurs sont employés seuls ou conjointement avec des supports tels que le kieselguhr, la terre d'infusoires, les gels artificiels, la silice et l'alumine. On emploie avec les métaux du groupe du fer des agents acti-

vants tels que les oxydes de chrome, de zinc, d'aluminium, de magnésium et des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ces catalyseurs sont employés dans les opérations à lit fixe ou à lit fluidifié. Dans les opérations à lit fluidifié le catalyseur est formé de particules fixes de dimensions particulières allant de 0 à 200 microns, et plus. Ces particules sont mises en suspension à l'état de fluide « en ébullition » au moyen de gaz ascendants dont la vitesse est de l'ordre de 0,03 à 1,5 mètre par seconde, et plus.

Les températures employées dans la réaction de synthèse varient largement, par exemple entre 149 et 427° C environ, et sont généralement comprises entre environ 177 et 389° C. Les pressions varient de même considérablement en fonction des autres conditions opératoires telles que le catalyseur employé, l'activité du catalyseur, le caractère des gaz de charge et les températures utilisées. On a suggéré des pressions de l'ordre de 1 à 100 atmosphères et plus. Le caractère des gaz de charge introduits dans la zone de la réaction de synthèse dépend dans une certaine mesure des températures et des pressions utilisées et du catalyseur employé. C'est ainsi qu'avec un catalyseur-type au fer le rapport moléculaire de l'hydrogène à l'oxyde de carbone peut être de 1 à 4 molécules d'hydrogène par molécule

d'oxyde de carbone. D'autre part, si l'on utilise un catalyseur du type au cobalt, on emploie habituellement un rapport de deux molécules d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone.

Dans ces réactions où les gaz de charge comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont mis en contact avec un catalyseur du type du fer en vue de la production d'hydrocarbures contenant plus de un atome de carbone dans leur molécule, un des problèmes que l'on rencontre est celui de l'augmentation progressive de la teneur en carbone du catalyseur. La concentration en carbone du catalyseur augmentant, les particules se désagrègent et tendent à sortir de la zone de réaction avec les gaz produits.

La demanderesse a découvert un procédé qui permet de régler la vitesse de formation du carbone et qui en même temps conserve la sélectivité du catalyseur à un rendement relativement élevé. Conformément audit procédé la formation du carbone qui se produit normalement au cours du processus de synthèse des hydrocarbures est réduite au minimum par addition de vapeur d'eau aux gaz totaux de charge fournis à la zone de réaction. En même temps l'effet de désactivation de la vapeur et la perte d'activité du catalyseur qui en résulte sont réglés d'une manière continue par traitement d'une partie du catalyseur dans un appareil séparé au moyen d'hydrogène ou d'un courant contenant de l'hydrogène. Le catalyseur régénéré est renvoyé à la zone où se produit la réaction de synthèse.

On comprendra mieux le procédé de l'invention en se reportant aux dessins ci-joints. La figure 1 représente un mode de réalisation dans lequel on emploie deux zones séparées. La figure 2 représente une adaptation de cette invention dans laquelle on emploie deux zones, chacune d'elles fonctionnant pendant un cycle en tant que zone de réaction de synthèse des hydrocarbures et comme zone d'hydrogénation. La figure 3 représente une variante de ce procédé dans laquelle on utilise une zone unique pour la réaction de synthèse des hydrocarbures et de l'hydrogénation.

Si l'on se reporte particulièrement à la figure 1, les gaz de charge comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont introduits dans la zone 10 de synthèse des hydro-

carbures au moyen du tuyau 1. La vapeur d'eau est introduite avec les gaz de charge frais au moyen du tuyau 2. A titre d'exemple on supposera que la zone de réaction 10 contient un catalyseur fluidifié à base de fer. Le catalyseur est maintenu à l'état fluidifié au moyen de gaz de suspension ascendants. La zone de réaction est munie des moyens habituels et connus pour l'élimination des particules de catalyseur des gaz de réaction au moment où ils quittent la zone 10 par le tuyau 3. Les conditions de température et de pression existant dans la zone de réaction 10 sont propres à assurer la réaction de synthèse désirée. Conformément à la présente invention les particules de catalyseur à l'état fluidifié sont évacuées de la base de la zone 10 au moyen du tuyau 5 et ces particules sont introduites dans la zone d'hydrogénation 20 par le tuyau 9. Avant l'introduction des particules de catalyseur dans la zone 20 on introduit de l'hydrogène au moyen du tuyau 6 dans le courant de catalyseur. L'installation est munie des compresseurs et des soupapes appropriés et autres moyens nécessaires.

Le catalyseur se trouvant dans la zone 20 est soumis à des conditions propres à leur hydrogénation. C'est ainsi que les températures peuvent aller de 288 à 593° C et les pressions de 7 à 52,5 kg./cm<sup>2</sup>. Après une durée de contact appropriée le catalyseur hydrogéné est soutiré de la zone 20 au moyen du tuyau 7 et ré-introduit dans la zone 10 avec le produit de charge frais se trouvant dans le tuyau 4. L'hydrogène inemployé est évacué en tête de la zone 20 au moyen du tuyau 8. Ces gaz peuvent être mélangés avec les gaz enlevés de la zone 10 de synthèse mais on les fait de préférence passer dans une zone de séparation 30 au moyen du tuyau 31. Les gaz non-condensés sont évacués en tête de la zone de séparation 30 au moyen du tuyau 32 et peuvent être éliminés du système. Il est toutefois préférable de remettre en circuit ces gaz dans la zone 20 au moyen du tuyau 33. Le produit hydrogéné condensé qui se sépare dans la zone 30 peut être évacué du système au moyen du tuyau 34 et traité de toute manière désirable.

Les produits de la réaction enlevés en tête de la zone 10 de la réaction de synthèse au moyen du tuyau 3 sont de préférence refroidis dans la zone de refroidissement 21 et in-

roduits dans la zone de séparation 40. Les gaz non-condensés sont éliminés en tête de la zone 40 et peuvent être enlevés du système au moyen du tuyau 41. Une partie de ces gaz, toutefois, est de préférence remis en circuit dans la zone 10 au moyen des tuyaux 42 et 4. Dans certaines conditions une partie de ces gaz peut être remise en circuit dans une zone d'hydrogénation 20 au moyen des tuyaux 42 et 9. Le produit liquide se trouvant dans la zone de séparation 40 est enlevé du système au moyen du tuyau 43 et peut être traité de toute manière désirable.

Se reportant à la figure 2 les gaz de charge frais et la vapeur d'eau sont introduits dans le système au moyen des tuyaux 51 et 52. Les zones de réaction 60 et 70 fonctionnent alternativement comme zone de réaction de synthèse des hydrocarbures et zone d'hydrogénation. Lorsque la zone de réaction 60 fonctionne comme zone de réaction de synthèse des hydrocarbures la zone 70 fonctionne comme zone d'hydrogénation. Dans un but descriptif on supposera que la zone 60 fonctionne comme zone de réaction de synthèse. Les gaz de charge comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont introduits au fond de la zone 60 au moyen du tuyau 53. Ces gaz passent en direction ascendante à travers un lit de catalyseur qui peut être fixe ou fluidifié et se trouve dans la zone 60. Pour les besoins de la description on supposera que le catalyseur est à base de fer et que les conditions de température et de pression existant dans la zone 60 sont propres à assurer la réaction désirée de synthèse des hydrocarbures. Après une durée de contact suffisante les produits de synthèse sont éliminés de la zone 60 au moyen du tuyau 54 et envoyés dans un système propre à recueillir le produit. Au cours de ce cycle on introduit de l'hydrogène au fond de la zone 70 au moyen des tuyaux 55 et 56. Les conditions de température et de pression existant dans la zone d'hydrogénation 70 sont propres à assurer l'hydrogénation désirée du catalyseur. Les gaz sont évacués de la zone 70 au moyen du tuyau 57 et sont de préférence remis en circuit à la base de la zone

Quand la concentration du catalyseur en carbone, dans la zone 60, a atteint une valeur critique déterminée à l'avance, les gaz de synthèse frais sont introduits à la base de la zone

70 au moyen du tuyau 71. Le produit de la synthèse est évacué en tête de la zone 70 au moyen du tuyau 72 et envoyé dans le système de récupération du produit. L'hydrogène est introduit à la base de la zone 60 au moyen des tuyaux 55 et 73. Les gaz de réaction provenant de la zone 60 sont enlevés au moyen du tuyau 74 et sont de préférence remis en circuit comme il a été antérieurement indiqué. Le système est pourvu de soupapes et autres moyens de réglage pour assurer le fonctionnement de ce type d'opération.

Venant maintenant à la figure 3, les gaz de synthèse comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont introduits dans le système au moyen du tuyau 81; la vapeur d'eau est introduite par le tuyau 82. Les gaz sont introduits en un point intermédiaire de la zone de réaction 100. Les gaz passent en direction ascendante à travers la zone de réaction 100 et entrent en contact avec un lit fluidifié de catalyseur à base de fer. Les produits de synthèse sont évacués en tête de la zone 100 au moyen du tuyau 83 et envoyés dans un système de récupération du produit. On introduit de l'hydrogène à la base de la zone 100 au moyen du tuyau 84. La température existant à la base de la zone 100, qui est la zone d'hydrogénation, est telle qu'elle assure l'hydrogénation désirée du catalyseur. D'autre part, la température dans la partie supérieure de la zone de synthèse 100 est apte à assurer la réaction désirée de synthèse des hydrocarbures. L'hydrogène est introduit dans le système au moyen du tuyau 85 cependant que les gaz remis en circuit provenant du système de récupération du produit peuvent être introduits au moyen du tuyau 86.

La présente invention comporte généralement l'emploi de vapeur d'eau dans une réaction de synthèse des hydrocarbures, en même temps que des gaz de charge et l'hydrogénation simultanée d'une partie du catalyseur. L'invention est particulièrement applicable à une réaction de synthèse employant du fer. En opérant de cette manière la vitesse de dépôt du carbone sur le catalyseur est contrôlée et en même temps la sélectivité du catalyseur est conservée pour rendement relativement élevé.

La présente invention peut être employée dans les réactions de synthèse des hydrocar-

bures dans lesquelles les températures varient entre 260 et 399° C et les pressions vont de la pression atmosphérique à 52,5 kg./cm<sup>2</sup>. Les quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène employées par kg. de catalyseur peuvent varier entre 187,2 et 12.480 décimètres cubes par heure dans les conditions normales. Le taux de remise en circuit à la charge fraîche peut varier entre 0 et 10 et on peut employer 0,5 à 2 molécules et plus d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone. On peut de même employer des quantités variées de vapeur d'eau, mais le pourcentage est compris de préférence entre 1 et 20 molécules pour 100 molécules de vapeur d'eau contenue dans la charge totale.

Les conditions d'hydrogénation utilisées peuvent varier de même appréciablement. La température peut varier entre 205 et 593° C et la pression entre la pression atmosphérique et 52,5 kg./cm<sup>2</sup> environ. La quantité d'hydrogène mesurée en dm<sup>3</sup> par kg. de catalyseur et par heure peut varier entre 187,2 et 12.480. La quantité d'hydrogène présente dans le courant de traitement est de préférence de l'ordre de 10 à 100 %. La durée de séjour peut également varier appréciablement.

Les exemples illustratifs suivants feront plus facilement comprendre la présente invention.

*Exemple 1.* — Les gaz de charge comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont traités au moyen d'un catalyseur au fer à une température de 343° C sous une pression de 28 kg./cm<sup>2</sup>. Voici les résultats des diverses opérations :

| OPÉRATION. | CARBONE * | MOL. EAU. | SÉLECTIVITÉ C <sup>1</sup> **. |
|------------|-----------|-----------|--------------------------------|
|            |           | p. 100.   |                                |
| A. ....    | 8         | 4,0       | #                              |
| B. ....    | 6         | 4,3       | 133                            |
| C. ....    | 6         | 3,9       | 158                            |
| D. ....    | 46        | 0,1       | #                              |
| E. ....    | 10        | 1,7       | #                              |

\* Kilogrammes de carbone pour 100 kg de fer pour 100 heures.  
\*\* Centimètres cubes d'hydrocarbures possédant quatre atomes de carbone dans la molécule et constituants à point d'ébullition plus élevé produits par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommé.

Il apparaît de ces opérations que l'addition d'eau aux gaz de charge diminue appréciablement le taux de formation du carbone.

*Exemple 2.* — Des opérations analogues à

celles décrites dans l'exemple 1 donnent les 40 résultats suivants :

| OPÉRATION. | CARBONE * | MOL. EAU. | SÉLECTIVITÉ C <sup>1</sup> **. |
|------------|-----------|-----------|--------------------------------|
|            |           | p. 100.   |                                |
| F. ....    | 2,8       | 4,1       | 161                            |
| G. ....    | 6,0       | 3,0       | #                              |
| H. ....    | 36,0      | 1,6       | 189                            |

\* Kilogrammes de carbone pour 100 kg de fer pour 100 heures.  
\*\* Centimètres cubes d'hydrocarbures possédant quatre atomes de carbone dans la molécule et constituants à point d'ébullition plus élevé produits par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommé.

*Exemple 3.* — D'autres essais exécutés dans les conditions spécifiées dans l'exemple 1 donnent les résultats suivants :

| OPÉRATION. | CARBONE * | MOL. EAU. | SÉLECTIVITÉ C <sup>1</sup> **. |
|------------|-----------|-----------|--------------------------------|
|            |           | p. 100.   |                                |
| I. ....    | 78        | 0,2       | 199                            |
| J. ....    | 23        | 0,7       | 214                            |
| K. ....    | 26        | 0,7       | #                              |

\* Kilogrammes de carbone pour 100 kg de fer pour 100 heures.  
\*\* Centimètres cubes d'hydrocarbures possédant quatre atomes de carbone dans la molécule et constituants à point d'ébullition plus élevé produits par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommé.

Il résulte nettement des données des exemples 1, 2 et 3 que bien que l'addition d'eau diminue notablement le taux de formation du carbone, elle affaiblit la sélectivité du catalyseur.

*Exemple 4.* — On effectue deux opérations dans les conditions et avec les résultats suivants :

| Opération :                              | L                 | M       |
|--|-------------------|---------|
|  | Température. .... | 346° C. |
| Pression kg/cm <sup>2</sup> .....        | 16,45             | 27,86   |
| Remise en circuit charge fraîche. . .    | 1,9               | 1,8     |
| <i>Composition totale de la charge :</i> |                   |         |
| H <sup>2</sup> . ....                    | 43,8              | 35,9    |
| CO. ....                                 | 14,8              | 13,6    |
| CO <sup>2</sup> . ....                   | 23,1              | 30,6    |
| H <sup>2</sup> O. ....                   | 0,2               | 3,1     |
| Transformation H <sup>2</sup> + CO. .... | 85                | 93      |

RÉSUMÉ.

|  | L   | M   |
|--|-----|-----|
| <i>Rendements :</i>  |     |     |
| C <sup>3</sup> +* .....  | 236 | 245 |
| C <sup>4</sup> +* .....  | 199 | 203 |
| Composés oxygénés solubles dans l'eau .....                    | 23  | 42  |
| Taux de formation du carbone kilo/100 kilos de fer/100 heures. | 78  | 6   |

\* Nombre de centimètres cubes d'hydrocarbures possédant quatre atomes de carbone dans la molécule et constituants à point d'ébullition plus élevé produits par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommé.

On obtient sensiblement les mêmes rendements finaux en hydrocarbures dans les deux opérations. La quantité de produits oxygénés solubles dans l'eau obtenue est plus élevée dans l'opération effectuée avec addition d'eau.

*Exemple 5.* — On effectue deux opérations dans les conditions et avec les résultats suivants :

|  | N       | O       |
|--|---------|---------|
| <i>Opération :</i>   |         |         |
| Température .....  | 344° C. | 345° C. |
| Pression kg/cm <sup>2</sup> .....                              | 28,49   | 28      |
| V/Hr/W* .....  | 0,85    | 1,1     |
| Remise en circuit/charge fraîche ..                            | 5,0     | 4,3     |
| H <sup>2</sup> /CO dans charge fraîche .....                   | 2,07    | 2,11    |
| Mol. p. 100 d'eau dans charge totale .....                     | 5       | 4       |
| Transformation p. 100 H <sup>2</sup> +CO..                     | 75      | 90      |
| <i>Rendements, cc/m<sup>3</sup> de H<sup>2</sup>+ (conc) :</i> |         |         |
| C <sup>3</sup> +** .....                                       | 201     | 226     |
| C <sup>4</sup> +** .....                                       | 135     | 178     |
| Taux de formation du carbone kilo/100 kilos de fer/100 heures. | 6       | 6       |

\* m<sup>3</sup> par heure de H<sup>2</sup>+CO chargé/kilo de catalyseur exempt de CO.  
\*\* Centimètres cubes d'hydrocarbures possédant quatre atomes de carbone dans la molécule et constituants à point d'ébullition plus élevé produits par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommé.

Dans l'opération O le catalyseur est hydrogéné conformément à l'invention, alors que dans l'opération N le catalyseur n'est pas hydrogéné. Il est clair que bien que l'addition d'eau règle la vitesse de formation du carbone dans les deux opérations, il est nécessaire d'hydrogéner conformément à l'invention si l'on veut maintenir la sélectivité du catalyseur avec une efficacité élevée.

Le procédé de l'invention n'est pas limité par aucune théorie ni aucun mode opératoire.

Procédé perfectionné en vue de la production de constituants hydrocarbonés contenant plus de un atome de carbone dans leur molécule à partir de gaz de charge comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, le dit procédé étant remarquable par les caractéristiques considérées séparément ou en combinaison :

a. On introduit les gaz de charge comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans une zone de réaction de synthèse contenant un catalyseur du type du fer, on introduit de la vapeur avec lesdits gaz de synthèse, on sépare ledit catalyseur et on le soumet à des conditions d'hydrogénation, puis on remet en circuit ledit catalyseur dans ladite zone de synthèse, de telle sorte que la vitesse de formation du carbone sur le catalyseur est notablement diminuée et la sélectivité dudit catalyseur est maintenue à un taux élevé, enfin on extrait les produits de synthèse de la dite zone de réaction;

b. Ledit catalyseur est à base de fer;

c. Ledit catalyseur est maintenu à l'état d'un fluide en ébullition dans ladite zone de réaction;

d. Perfectionnement consistant à introduire de la vapeur d'eau dans la zone de synthèse en même temps que les gaz de charge et en hydrogénant en même temps une partie séparée dudit catalyseur dans un appareil séparé de manière à régénérer son activité et sa sélectivité;

e. On introduit les gaz de charge en un point intermédiaire d'une zone de réaction, on maintient la température à la partie supérieure de ladite zone de réaction propre à la synthèse des hydrocarbures, on introduit à la base de ladite zone de l'hydrogène, on maintient la zone comprise entre le point d'introduction de l'hydrogène et le point d'introduction des gaz de synthèse à une température propre à produire l'hydrogénation et on maintient dans toute ladite zone un catalyseur fluidifié à base de fer, de nickel ou de cobalt.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

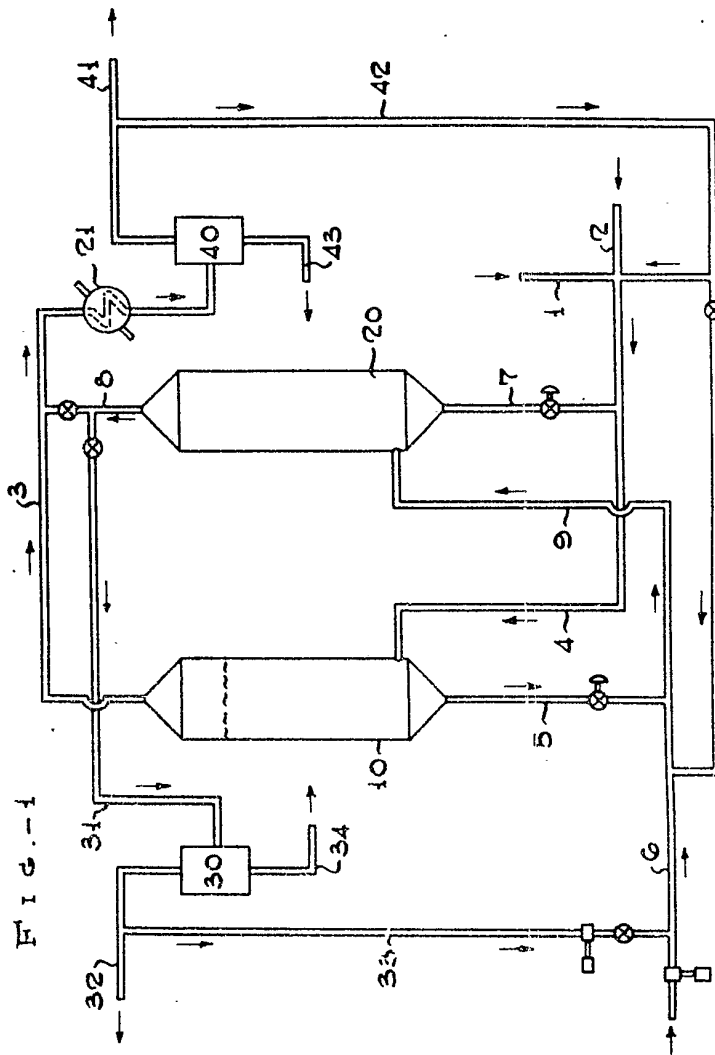
Par procuration :

SIMONNOT, RINUY, BLENDÉL et PONT.

N° 954.643

Société dite :  
Standard Oil Development Company

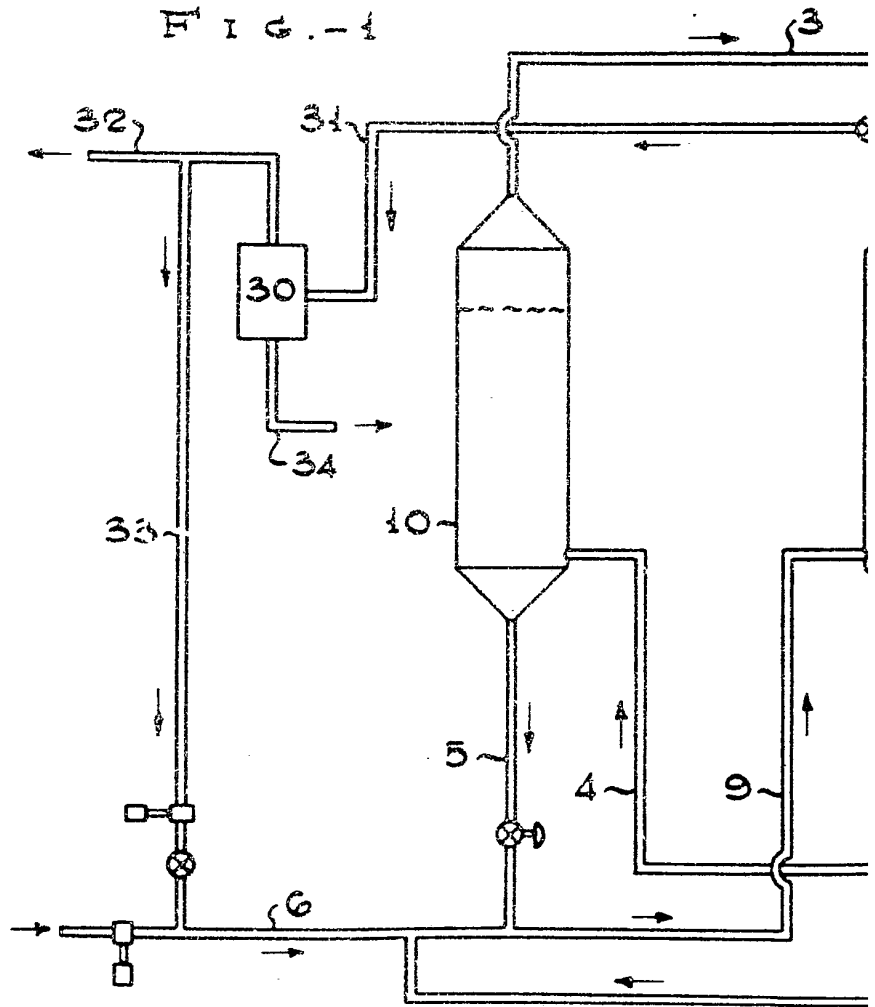
2 planches. — Pl. I



N° 954.643

Société dite :  
Standard Oil Developmen

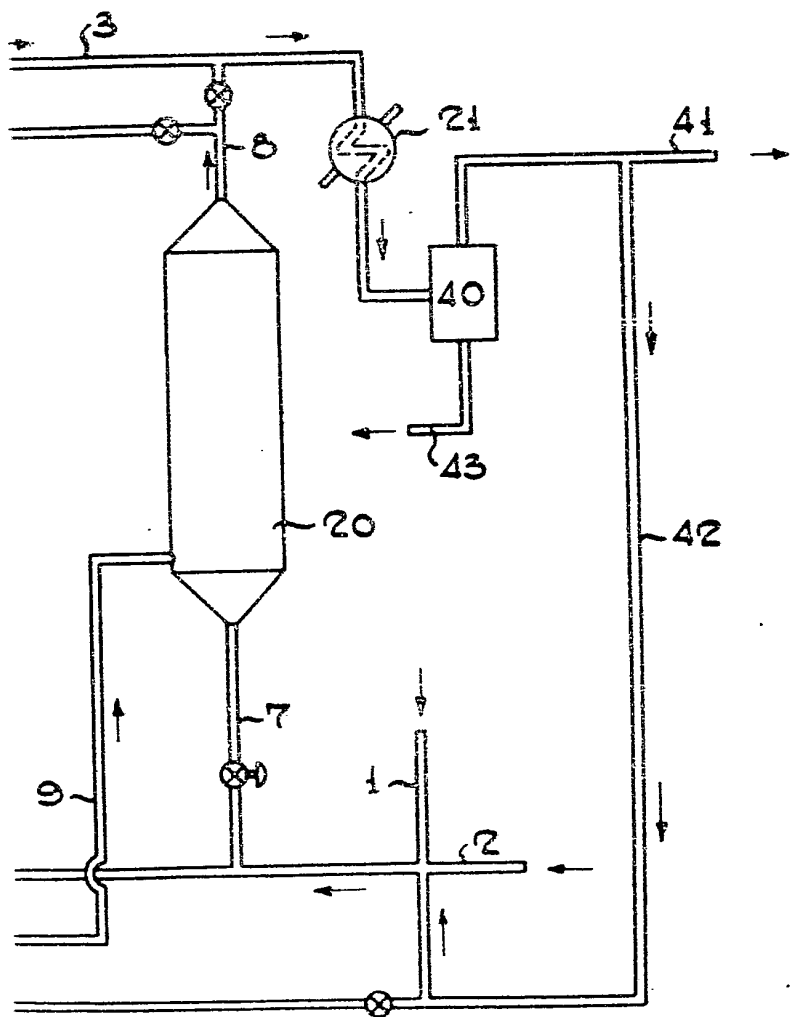
FIG.-1



été dite :

2 planches. — Pl. I

velopment Company





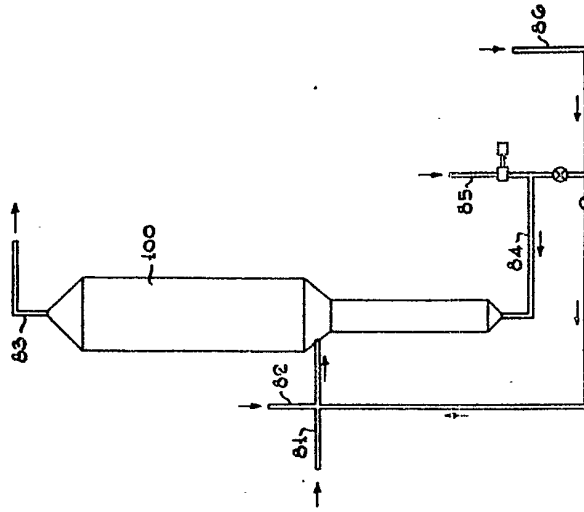


Fig.-3

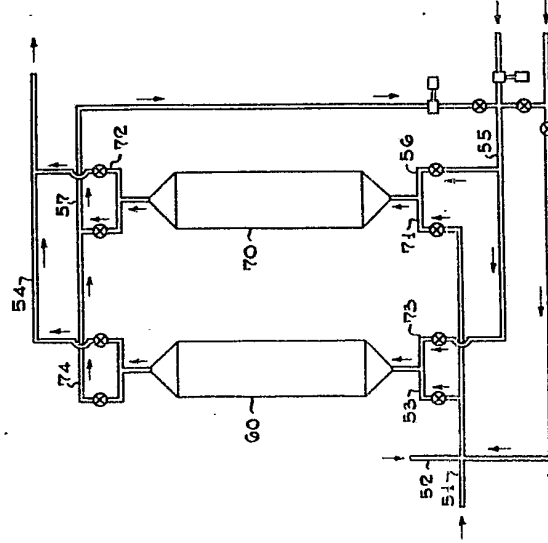


Fig.-2

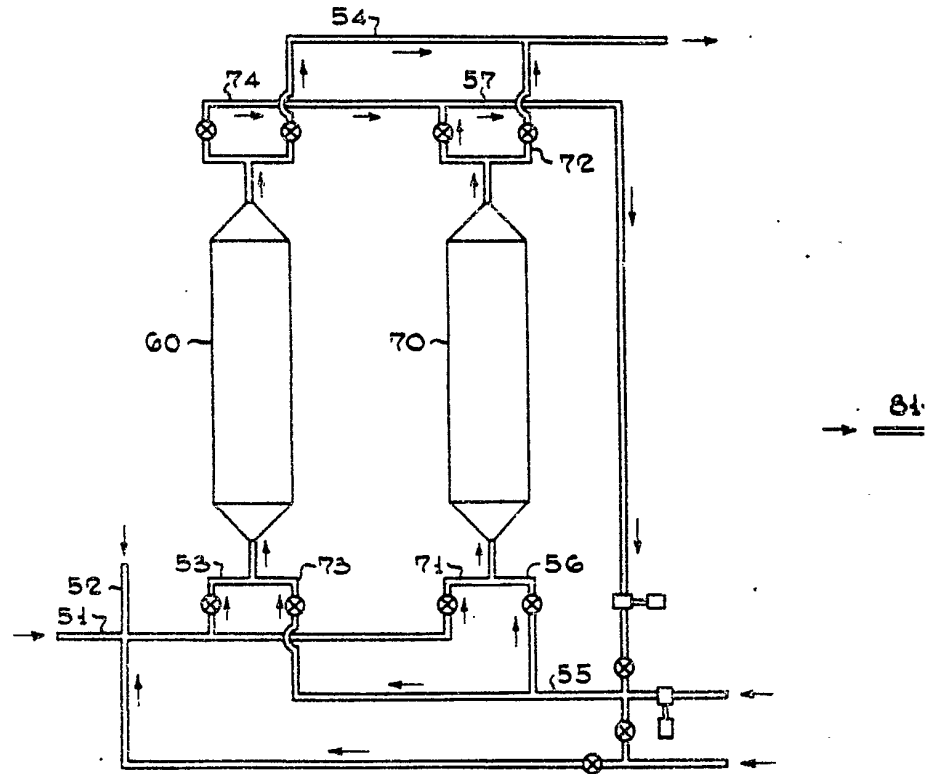


FIG. - 2

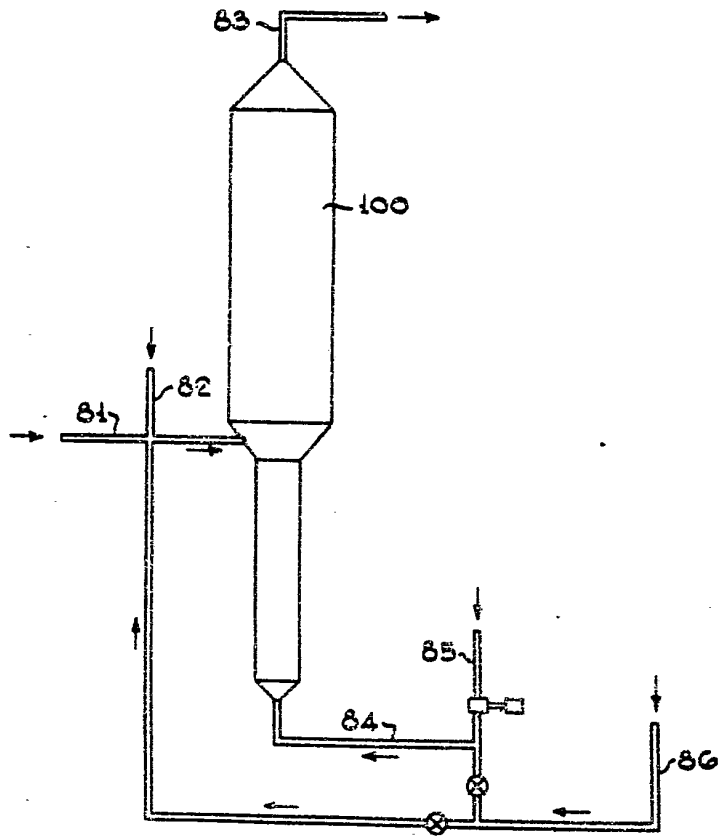


FIG.-3