

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 955.866

**Procédé de synthèse d'hydrocarbures.**

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

Demandé le 20 novembre 1947, à 14^h 29^m, à Paris.

Délivré le 4 juillet 1949. — Publié le 20 janvier 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 22 novembre 1946, aux noms de MM. Lindsay, I. Griffin et Robert W. Kraus. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un procédé perfectionné de synthèse d'hydrocarbures. Elle vise plus particulièrement un procédé perfectionné de synthèse d'hydrocarbures dans lequel on règle la composition du gaz de synthèse dans des limites critiques afin d'obtenir un dépôt minimum de carbone et une production maximum de constituants désirés d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés. Cette invention a plus particulièrement trait à un procédé dans lequel des gaz contenant du méthane sont reformés pour produire un gaz d'alimentation de synthèse d'une composition critique. Cette reformation peut s'effectuer par l'oxydation du méthane avec de l'eau et de l'anhydride carbonique sur un catalyseur ou bien par oxydation directe du méthane avec de l'air ou de l'oxygène avec ou sans catalyseur. Selon cette invention, la composition du gaz d'alimentation de synthèse est réglée de telle façon que le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone ne soit pas inférieur à 3 à 1 et, soit de préférence de l'ordre de 4 à 6, à 1. Simultanément, la concentration de l'anhydride carbonique est maintenue à un niveau relativement élevé, de sorte que le rapport entre l'hydrogène moins l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone, plus l'anhydride carbonique, soit égal à 2 ou moins et ne soit pas, de préférence, supérieur à 1,5.

Il est bien connu dans la technique de pratiquer les réactions de synthèse d'hydrocarbures en mettant en contact l'hydrogène et les oxydes de carbone avec des catalyseurs sous diverses conditions de température et de pression. Le catalyseur utilisé est habituellement 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, soit sur des véhicules appropriés tels que le kieselguhr, la terre à diatomées, les gels synthétiques, la silice et l'alumine. On se sert d'activants tels que les oxydes de chrome, zinc, aluminium, magnésium, métaux alcalins et métaux des terres rares, avec les métaux du groupe comprenant le fer. On utilise les catalyseurs dans des opérations de lit fixe ou fluide. Dans les opérations fluides, le catalyseur comporte généralement des particules à dimensions particulières de l'ordre de 0 à 200 microns et davantage. Ces particules sont maintenues dans un lit fluide bouillonnant par des gaz ascendants dont la vitesse est de l'ordre de 3 centimètres à 1,50 m. par seconde.

Les températures utilisées dans la réaction de synthèse sont très diverses comme par exemple, de l'ordre d'environ 150 à environ 425° C., elles sont généralement de l'ordre d'environ 175 à environ 400° C. De même, les pressions varient beaucoup et dépendent des

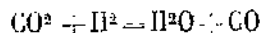
autres conditions de l'opération, telles que le catalyseur utilisé, l'activité du catalyseur, la nature des gaz d'alimentation et les températures employées. On a suggéré des pressions de l'ordre d'environ 1 à 100 atmosphères et plus. La nature des gaz d'alimentation introduits dans la zone de réaction de synthèse dépend quelque peu des températures et pressions particulières et du catalyseur utilisé.

La présente invention a particulièrement trait à la production d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone à partir d'hydrocarbures particulièrement le méthane ou le gaz naturel, qui convient particulièrement pour être utilisé dans une réaction de synthèse d'hydrocarbures. Un procédé pour la production de tels mélanges consiste à reformer le méthane avec un catalyseur approprié de reformage. Un catalyseur-type pour une telle réformation comporte 27 % d'oxyde de nickel et 3 % d'oxyde de magnésium sur du kaolin. Le nickel, sur d'autres supports, a aussi été trouvé satisfaisant. Cette réaction est généralement pratiquée en faisant passer le gaz d'hydrocarbures combiné avec de la vapeur et de l'anhydride carbonique en proportions appropriées sur le catalyseur à des températures d'environ 700 à 370° C. Les rapports entre l'anhydride carbonique et le méthane, et la vapeur et le méthane, dans l'alimentation sont réglés pour produire la composition désirée du produit gazeux. Par exemple, afin de produire un gaz renfermant de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique dans le rapport de 2/1 à 315° C., un rapport approprié entre la vapeur et le méthane est de 1,3 lorsque le rapport de l'anhydride carbonique au méthane est de 0,68. Avec un mélange d'alimentation de cette composition, il existe un excédent d'oxygène suffisant pour empêcher le dépôt de carbone sur le catalyseur. Dans un autre procédé pour la production de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone, on oxyde directement le méthane avec de l'oxygène pur en utilisant des rapports d'oxygène au méthane d'environ 0,7 à 1,1 à des températures d'environ 1090 à 1310° C. avec ou sans addition d'eau et d'anhydride carbonique. On peut se servir selon la présente invention de l'un quelconque des procédés ci-dessus pour produire de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ou de n'importe quel autre procédé approprié.

On a maintenant découvert que, pourvu que la nature des gaz d'alimentation de synthèse soit réglée selon la présente invention, des résultats désirables inattendus sont obtenus en ce sens que le dépôt de carbone est diminué et que la conversion et les sélectivités sont augmentées. La sélectivité est ici définie comme étant la fraction du gaz de synthèse consommée qui donne les produits désirables tels que des hydrocarbures possédant trois ou quatre atomes de carbone dans la molécule et les hydrocarbures plus lourds et les hydrocarbures oxygénés tels que les alcools, cétones et acides.

Selon l'invention, on règle le rapport entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans le gaz de synthèse au-dessus de 3 à 1 sur un rapport moléculaire et, de préférence, 4 à 6 mol. d'hydrogène par mol. d'oxyde de carbone. Simultanément, suivant ce procédé, on maintient une concentration relativement élevée d'anhydride carbonique. La concentration de CO² est réglée de telle sorte que le rapport entre l'hydrogène moins l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone plus l'anhydride carbonique soit de 2 ou au-dessous et, de préférence, n'excède pas 1,5.

Le procédé de l'invention se comprend facilement en se reportant aux fig. 1 et 2. Si l'on considère particulièrement la fig. 1, dans la synthèse des hydrocarbures, il est quelquefois avantageux de remettre en circulation quelques-uns des gaz non convertis vers l'appareil à réaction de synthèse. La composition de l'alimentation vers l'appareil de réaction dépend alors, dans ce cas, de la composition du gaz de sortie et de la composition du gaz frais de synthèse. De plus, il est désirable de considérer la composition de ce mélange d'alimentation après qu'il s'est équilibré par rapport à la réaction du gaz à l'eau comme suit :



Sur l'axe des abscisses de la fig. 1 est indiqué le rapport de H²/CO dans divers mélanges d'alimentation. En même temps que l'équilibre ci-dessus s'établit, l'axe des ordonnées indique le taux de dépôt de carbone qui s'est produit lorsqu'on a effectué la synthèse avec ces divers mélanges d'alimentation. Il est évident, d'après la fig. 1, que le taux de dépôt de carbone augmente d'une façon critique en dessous de rap-

ports de 3 entre l'hydrogène et l'anhydride carbonique et particulièrement à des rapports de 2,5 et moins élevés. Un dépôt élevé de carbone est, naturellement, extrêmement nuisible au procédé. Les points indiqués par des cercles pleins sur la fig. 1 représentent des opérations dans lesquelles le rapport H^2/CO dans l'alimentation totale fut maintenu élevé par l'addition d'eau faite directement à l'appareil de réaction de synthèse. Ce procédé a pour effet de diminuer la formation de carbone mais possède le désavantage de diminuer l'activité des catalyseurs de synthèse, de sorte que l'on a obtenu des conversions de $H^2 + CO$ de l'ordre de 60 à 80 %. Les points désignés par des carrés représentent des opérations dans lesquelles fut maintenu élevé le rapport H^2/CO par le procédé décrit dans cette invention dans lequel le rapport

$$\frac{H^2 - CO^2}{CO + CO^2}$$

fut maintenu entre 1,5 et 2. Dans ces opérations, la conversion $H^2 + CO$ fut de 97 à 98 %.

Afin d'expliquer davantage cette invention, on en a représenté une forme de réalisation sur la fig. 2. Cette disposition est décrite en rapport avec une opération de reformage. Des gaz d'alimentation comprenant des hydrocarbures, de l'eau et de l'anhydride carbonique sont introduits dans la zone de reformage 10 par les conduites 1, 2 et 3, respectivement. Ces gaz peuvent contenir de 30 à 50 % de méthane environ, de 20 à 60 % d'anhydride carbonique environ, et de 20 à 60 % de vapeur environ. Une composition-type d'une alimentation appropriée, pour produire un gaz de synthèse désirable, comprend environ 40 % de méthane, 40 % de vapeur et 20 % d'anhydride carbonique. La zone de reformage 10 renferme un catalyseur de reformage, comme, par exemple, du nickel. Cette opération est pratiquée à une température de l'ordre d'environ 700 à 870° C. avec des alcalures d'alimentation de 50 à 500 volumes de méthane ou équivalents par volume de catalyseur par heure. Après un temps de contact suffisant pour obtenir la réaction désirée, les gaz de réaction sont retirés de la zone de reformage 10 par la conduite 4 et introduits dans la zone de conversion 20. Les gaz retirés de la zone

de reformage 10 comprennent des gaz possédant une concentration d'hydrogène de l'ordre d'environ 40 à 66 %, une concentration d'oxyde de carbone de l'ordre d'environ 45 à 30 %, une concentration d'anhydride carbonique de l'ordre d'environ 0,1 à 10 %, et une concentration d'azote de l'ordre d'environ 0 à 5 %.

De la vapeur ou de l'eau est introduite dans la zone de conversion 20 par la conduite 5. La température est maintenue à environ 420 à 530° C., les pressions à environ 1 à 100 atmosphères et on utilise de deux à dix fois la quantité théorique d'eau utilisée. Le catalyseur utilisé peut être de l'oxyde de fer rouge sous n'importe quelle forme appropriée. Après un temps de contact suffisant, les gaz sont retirés de la zone de conversion 20 par la conduite 6 et introduits dans la zone de synthèse 30 dans laquelle les gaz sont mis en contact avec un catalyseur de synthèse approprié, comme, par exemple, un métal choisi dans le groupe comprenant le fer. Le catalyseur préféré est le fer. Les conditions de température et de pression dans la zone de synthèse 30 sont maintenues à un niveau permettant d'obtenir la réaction désirée. En général, avec les catalyseurs au fer, les températures sont de l'ordre de 260 à 400° C. et les pressions de 10 à 50 atmosphères. Les produits de synthèse sont retirés de la zone 30 par la conduite 9 et traités de n'importe quelle façon désirée. Il est quelquefois avantageux de remettre en circulation le gaz de synthèse n'ayant pas réagi, auquel cas une partie des gaz quittant la zone de synthèse 30 par la conduite 9 sera séparée de l'eau et des hydrocarbures liquides et renvoyée à l'entrée de la zone de synthèse 30. Dans certaines opérations, il peut être désirable de remettre en circulation les gaz de sortie de la conduite 9 à l'appareil de reformage 10. La conduite 7 avec soupape 8 est prévue pour éviter la zone de conversion 20 et cette ligne de déviation peut être utilisée pour obtenir la composition désirée des gaz d'alimentation vers la zone 30.

L'exemple suivant expliquera l'invention :

Exemple 1. — On a effectué deux opérations en se servant de types divers de gaz de synthèse d'alimentation. Dans l'opération A, le gaz de synthèse, comprenant de l'hydrogène

et de l'oxyde de carbone en rapport molaire de 2 à 1, fut utilisé. Dans l'opération B, on a utilisé une alimentation comprenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone en rapport

molaire de 4 à 1. De plus, le gaz d'alimentation contenait 16 % d'anhydride carbonique. Les résultats des opérations respectives sont les suivants :

Alimentation fraîche vers l'appareil de réaction de synthèse.

	OPÉRATION	OPÉRATION
	A.	B.
H ² (p. 100).....	58	64
CO (p. 100).....	29	16
CO ² (p. 100).....	9	16
CH ⁴ , N ² , etc. (p. 100).....	4	4
H ² - CO ²	1,3	1,5
CO + CO ²	3,0	4,0
H ² /CO.....	343	343
Température de synthèse, °C.....	28	28
Pression de synthèse, atms.....	95,0	97,5
Rendements définitifs par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommés :		
cc d'hydrocarbures en C ² et plus, + composés oxygénés solubles dans l'eau.....	268	281
cc d'hydrocarbures en C ² et plus, + composés oxygénés solubles dans l'eau.....	219	229
cc d'hydrocarbures en C ² et plus.....	183	184
Par différence : composés oxygénés solubles dans l'eau.....	38	45

10 D'après les données ci-dessus, il est évident qu'un gaz de synthèse de composition ordinaire dans lequel le rapport d'hydrogène à l'anhydride carbonique est de 2 à 1, tel qu'on l'obtiendrait en reformant le méthane sur un catalyseur au
15 nickel ou en brûlant du méthane avec de l'oxygène produit des rendements particulièrement de C² et plus lourds plus « les alcools et les acides » qui sont inférieurs à ceux obtenus dans l'opération B. Dans l'opération B, le gaz
20 d'alimentation était de la composition obtenue d'après l'invention comme représenté à la fig. 2.

Exemple 2. — L'invention est encore illustrée par les compositions type de gaz suivantes
25 et un procédé pour les préparer. La composition particulière de gaz décrite est celle utilisée dans l'opération B de l'exemple 1. La composition de gaz suivante fut introduite dans un four de reformage renfermant un catalyseur
30 au nickel. La température du four était de 830° C et la pression, d'environ 2 atmosphères.

CH⁴, 36,8;
CO², 19,0;
35 H₂O, 36,2;
N², 8,0.

Le gaz, en quittant le four de reformage, après condensation de l'eau présentait la composition suivante :

CO², 5 %;
H², 60 %;
CO, 30 %;
N², 5 %.

Une partie de ce gaz, s'élevant à 42 %, fut
45 passée par un four de conversion avec la vapeur en excédent afin de produire un gaz qui, une fois séché, consistait en 27 % de CO², 69 % de H² et 4 % de N². Ce gaz fut mélangé au reste du gaz provenant de l'appareil de reformage pour produire le mélange désiré
50 dont la composition est la suivante :

CO², 16 %;
H², 64 %;
CO, 16 %;
N², 4 %.

55 Le procédé de la présente invention ne doit pas être limité par une théorie quelconque concernant le mode d'opérer.

RÉSUMÉ.

60 Procédé perfectionné de synthèse d'hydrocarbures contenant trois atomes de carbone ou plus dans la molécule, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On introduit dans la zone de réaction
65 de synthèse un mélange d'alimentation comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, ledit mélange se caractérisant par le fait que le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone n'est pas de moins de 3 mols d'hydrogène par

mol d'oxyde de carbone, ledit mélange se caractérisant également par la concentration de l'anhydride carbonique qui est maintenu à un niveau relativement élevé de telle sorte que le rapport en mols de l'hydrogène moins l'anhydride carbonique sur l'oxyde de carbone plus l'anhydride carbonique ne dépasse pas 1,5 ou 2, et on maintient ladite zone de réaction à une température et une pression calculées pour produire la réaction de synthèse désirée;

2° Le rapport en mols entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone est de l'ordre d'environ 4 à 6 mols d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone;

3° Dans un procédé comprenant le reformage de mélanges d'hydrocarbures renfermant du méthane dans des conditions telles que l'on produit des gaz comportant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, on sépare une partie desdits gaz produits et on les fait passer avec de la vapeur dans un four de conversion on retire les gaz de réaction du four de conversion et on les combine à nouveau avec lesdits produits gazeux, on règle les conditions de l'opération de sorte que le rapport en mols entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone dans le courant mélangé soit de l'ordre d'environ 4 à 6 mols d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone tout en maintenant la concentration de l'anhydride car-

bonique à un niveau relativement élevé, on introduit ledit courant de gaz mélangés dans une zone de réaction de synthèse d'hydrocarbures renfermant un catalyseur du type au fer, on maintient ladite zone de réaction de synthèse d'hydrocarbures à des températures et pressions calculées pour obtenir la synthèse et on retire les produits de synthèse;

4° Le procédé comporte un catalyseur fluidifié au fer;

5° Le four à conversion est maintenu à une température de l'ordre d'environ 425 à 540° C et on utilise de 2 à 10 fois la quantité théorique de vapeur;

6° Les gaz d'alimentation comprenant l'hydrogène et l'oxyde de carbone étant mis en contact avec catalyseur du type au fer, on augmente le rendement en produits oxygénés en maintenant le rapport en mols entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone à pas moins de 3 mols d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone tout en maintenant la concentration de l'anhydride carbonique à un niveau relativement élevé.

Société dite :
 STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.
 Par procuration :
 SIMONNOT, RINAUT, BLONDELL et POST.

N° D55-8910

Essai de date:
Standard Oil Development Company

Pi. unique

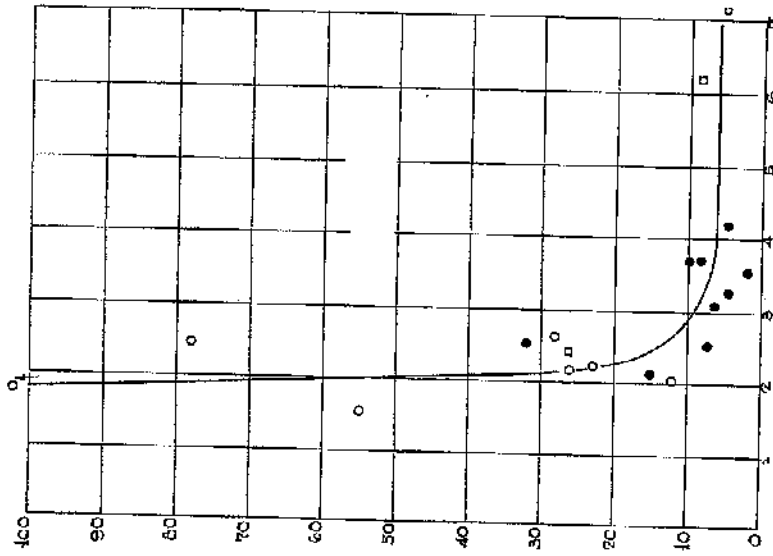


Fig. 1

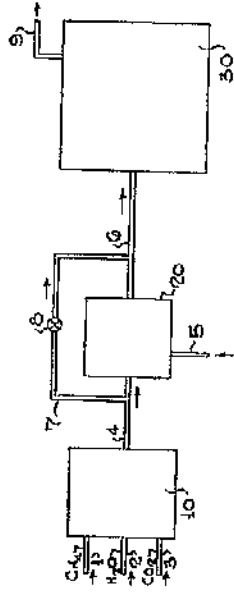


Fig. 2

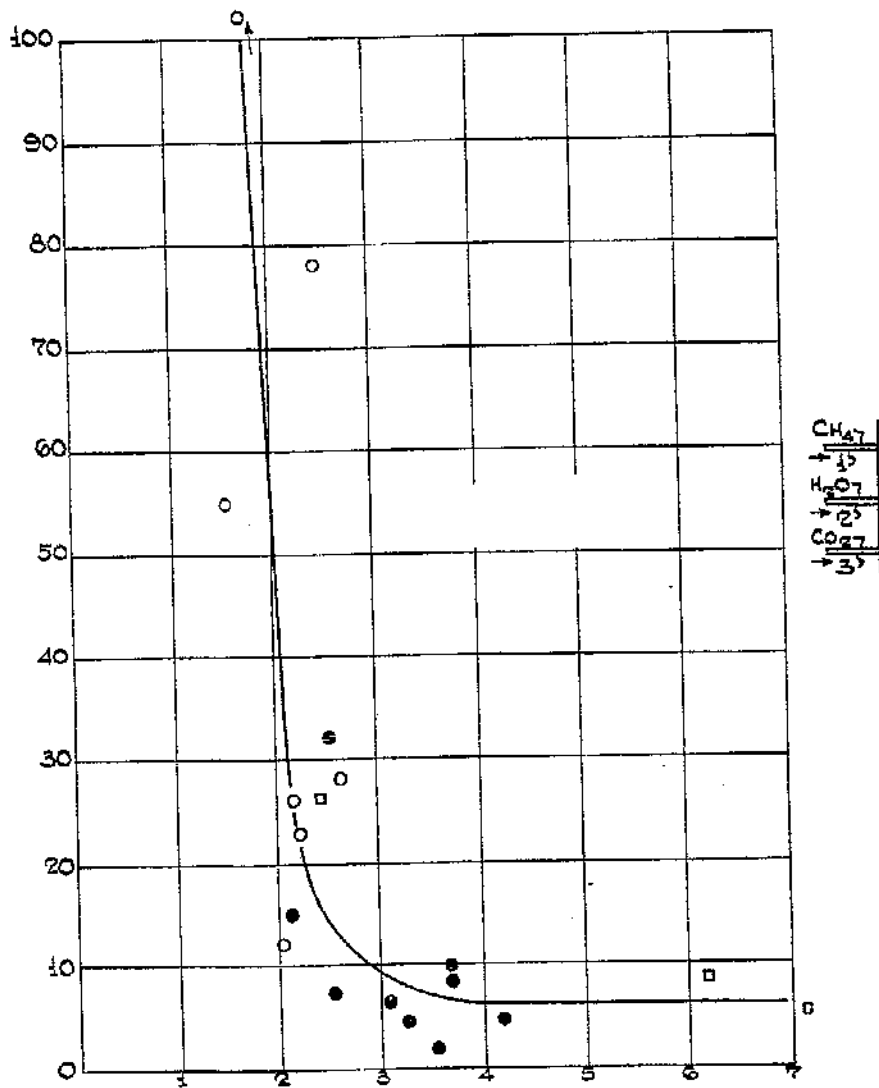


Fig. 1

Société dite :
Development Company

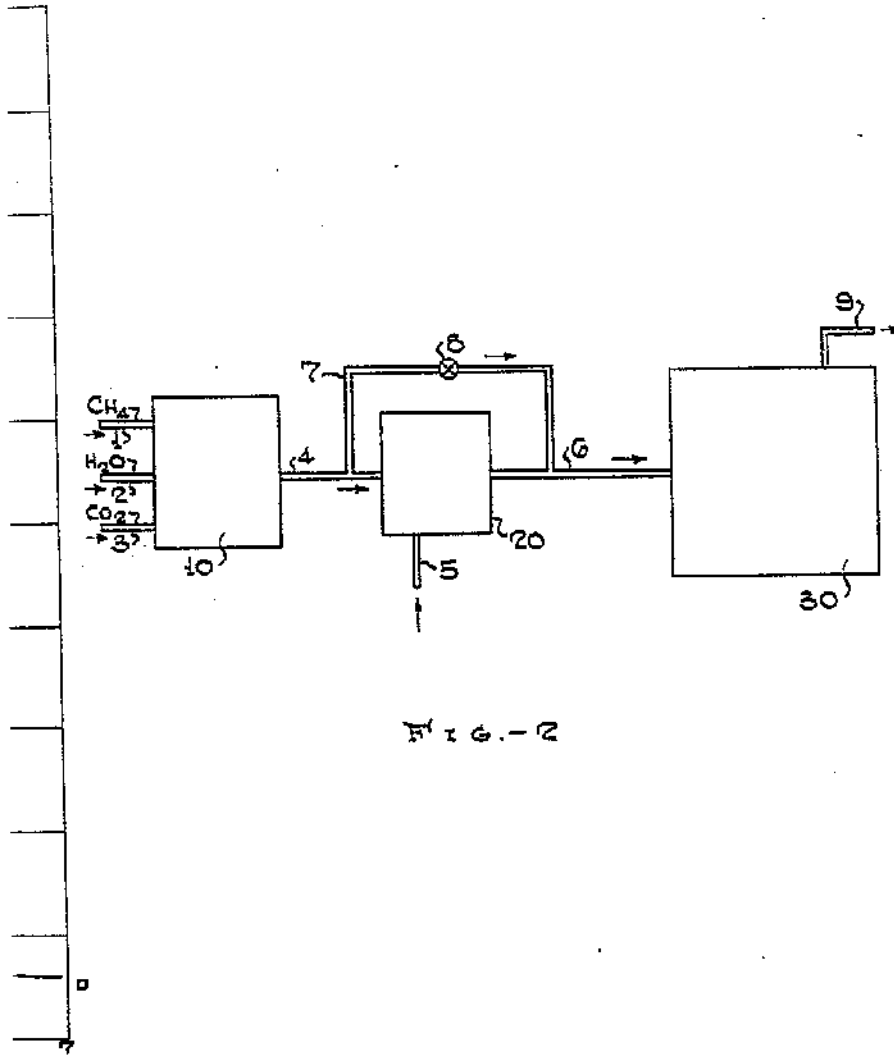


FIG.-2