

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 960.868



Synthèse d'hydrocarbures.

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

Demandé le 9 février 1948, à 14^h 50^m, à Paris.

Délivré le 7 novembre 1949. — Publié le 26 avril 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 mars 1947, au nom de M. Charles E. HEMMINGER. — Déclaration du déposant.)

- La présente invention se rapporte à la synthèse des hydrocarbures à partir des oxydes du carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié. Plus particulièrement, elle concerne la production d'hydrocarbures normalement liquides possédant des propriétés particulières très intéressantes, par transformation catalytique de l'oxyde de carbone en mélange avec l'hydrogène.
- 5 La synthèse des hydrocarbures et des composés oxygénés à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est déjà connue. On a également proposé, antérieurement à la présente invention, de choisir les conditions
- 10 réactionnelles de température, de pression, de durée de contact, de rapport des gaz introduits et autres, ainsi que la nature du catalyseur, en fonction du type particulier de produit désiré. C'est ainsi qu'on a employé des catalyseurs au cobalt à des températures relativement faibles d'environ 177 à 232° C. et des pressions relativement basses de 1 à 10 atmosphères absolues, de manière
- 15 liquides et solides saturés dont on peut tirer des combustibles pour Diesel et des huiles lubrifiantes très précieuses; mais on ne peut obtenir que des combustibles pour moteurs à faible indice d'octane. On a employé des catalyseurs au fer à des températures plus élevées de 232 à 343° C. et des pressions plus élevées de 3 à 25 atmosphères absolues quand on désire principalement un produit non saturé à partir duquel on peut obtenir des combustibles avantageux pour les moteurs, et d'indice d'octane relativement élevé. Des pressions encore plus élevées, jusqu'à 100 atmosphères absolues et plus, favorisent l'obtention de rendements élevés en composés oxygénés.
- 20 Bien qu'il ait été ainsi possible antérieurement à la présente invention, d'obtenir par synthèse, à partir de CO et de H₂, une essence de distillation ayant un indice d'octane d'environ 75, particulièrement au moyen de catalyseurs au fer, les essais effectués pour élever cet indice d'octane à 80 ou davantage par simple modification des conditions de synthèse tout en maintenant les rendements à des taux économiques, sont restés pratiquement infructueux. Cependant un indice d'octane d'au moins 80 est essentiel si l'on veut une production économique des combustibles d'indice d'octane de 95 et plus exigés par les moteurs modernes d'automobiles et d'avions. La présente invention concerne un procédé qui permet la production, à partir de CO et de H₂, avec des rendements

économiques, d'une bonne essence d'indice d'octane sensiblement plus élevé que ceux obtenus avec la technique antérieure.

Le but principal de l'invention est par conséquent de réaliser un procédé perfectionné de transformation de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures normalement liquides.

Un but plus particulier de l'invention est de réaliser un procédé de synthèse d'hydrocarbures perfectionné au moyen duquel on peut produire de l'essence à indice d'octane élevé.

D'autres buts et avantages plus particuliers apparaîtront dans la suite.

La demanderesse a découvert que l'on pouvait parvenir à ce résultat en mettant des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, dans les proportions qui conviennent à la synthèse, en contact avec une masse fluidifiée, turbulente et dense, d'un catalyseur au fer finement divisé, à des températures dépassant 370° C. et, de préférence, comprises entre 370 et 400° C. Plus particulièrement, les recherches ont démontré que les températures élevées de l'ordre indiqué conduisent d'une manière caractéristique à la formation d'une essence contenant des pourcentages élevés d'hydrocarbures à chaîne ramifiée saturés et non saturés ainsi que des quantités appréciables de carbures aromatiques et de naphthènes, qui sont des constituants à indice d'octane élevé, et qu'on ne trouve pas en quantités appréciables dans les essences synthétiques produites aux températures habituelles plus faibles. En perfectionnant ultérieurement cette découverte, la Demanderesse a trouvé que l'application de la technique dite des catalyseurs fluides permet l'opération à haute température du type indiqué sans pertes excessives sous forme d'hydrocarbures gazeux, ainsi qu'une corrélation des autres facteurs de la réaction tels que la pression, le rapport des gaz introduits, la durée de contact, le rapport de remise en circuit, etc., conduisent à des rendements excellents et économiques en essence à indice d'octane amélioré.

On sait que des températures élevées de synthèse de l'ordre, à savoir, de 370 à 400° C., ont été antérieurement suggérées dans la littérature et dans de nombreux brevets. Mais

des températures de cet ordre n'ont pas été employées dans la pratique et leur effet sur les caractéristiques du produit n'a pas encore été complètement étudié jusqu'ici et n'est pas bien connu. Il est probable que le facteur le plus important de cette limitation du développement de la synthèse des hydrocarbures est l'emploi, dans pratiquement la totalité des travaux expérimentaux antérieurs, de l'opération à lit fixe et la démonstration faite que des températures supérieures à 343-370° C. entraînent des pertes excessives de gaz de synthèse sous la forme de méthane, sans obtenir en compensation un produit dont les qualités soient sensiblement améliorées. L'expérience acquise dans les travaux antérieurs à lit fixe a créé, contre l'opération à haute température, un préjugé extrêmement fort qui s'est transmis dans les travaux plus récents à lit fluide, avec ce résultat que l'on s'est gardé d'employer des températures supérieures à 370° C., même dans cette opération à lit fluide. Mais on a toutefois découvert que les effets nuisibles de l'opération à température élevée sont liés à la technique à lit fixe qui implique des surchauffes locales du catalyseur, ce qui provoque des pertes de la sélectivité du catalyseur, alors qu'en raison de l'excellent transfert de la chaleur et le réglage de température très amélioré de la technique du catalyseur fluide, ces effets nuisibles sont supprimés et que, de plus, on peut obtenir les améliorations de la qualité du produit susmentionné.

Bien que la combinaison de la technique du catalyseur fluide avec l'opération à température élevée entre les limites indiquées donne, d'une manière tout à fait générale, un combustible pour moteurs de meilleure qualité on obtient les résultats les meilleurs tant en ce qui concerne la qualité que la quantité d'essence produite, quand les autres facteurs de la réaction sont soigneusement adaptés à la température et au catalyseur particulier utilisé. C'est ainsi qu'on a trouvé que l'on peut obtenir des rendements de plus de 200 cm³ en C³ + des hydrocarbures contenant de 60 à 75 % d'essence à un point d'ébullition compris entre 38 et 204° C. et d'un indice d'octane d'au moins 80, par mètre cube de mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommé quand on emploie

un catalyseur au fer fluidifié préparé à partir de pyrites ou de fer pur fritté, activé au moyen de 0,1 à 1,5 % et de préférence de 0,6 à 0,9 % de potassium (lesdits pourcentages étant exprimés en K_2O % par rapport à Fe_2O_3) sous forme des composés de ce dernier corps, tels que le carbonate, à une température supérieure à $370^\circ C.$ et pouvant atteindre $454^\circ C.$, mais de préférence comprise entre 370 et $400^\circ C.$ une pression de 10,5 à 105 $kg./cm^2$, de préférence comprise entre 14 et 28 $kg./cm^2$, un débit en gaz de synthèse d'environ 1.248 à 3.120 litres de $CO + H_2$ par kilogramme de catalyseur et par heure, un rapport « effectif ». Le rapport effectif est $(H_2 \cdot CO_2) : (CO + CO_2)$ $H_2 : CO$ du gaz frais introduit d'environ 0,7 à 1,9 et une remise en circuit des gaz sortant de la chambre de réaction de 0 à 3, de préférence de 0 à 1 volume par volume de gaz frais introduit.

Dans ces conditions, la transformation totale de CO et de H_2 et l'effet sélectif en ce qui concerne les produits liquides à indice d'octane élevé sont maximum, en raison de la température élevée, cependant que les pertes sous forme de méthane se maintiennent au-dessous de 10 % en raison du réglage parfait de la température. La faible concentration préférée en agent activant diminue effectivement la formation des composés oxygénés, mais lorsqu'on désire des rendements élevés en ces derniers, on peut employer des catalyseurs contenant une plus forte proportion d'agent activant.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en œuvre dans les appareils classiques propres à la technique des opérations à lit fluide. La figure unique du dessin schématique annexé représente un système approprié à cette mise en œuvre et décrit ci-après pour exposer d'une manière plus détaillée le mode opératoire de la présente invention. Il doit être toutefois bien entendu que l'invention n'est pas limitée à l'une quelconque des caractéristiques précises montrées au dessin auquel l'homme de l'art peut apporter de nombreuses variantes sans sortir du cadre de l'invention.

Sur le dessin, 1 représente une chambre de réaction qui a de préférence la forme d'un cylindre vertical dont la partie supérieure 3

est d'un plus grand diamètre. On introduit dans cette chambre de réaction par la conduite 5, un gaz de synthèse constitué par un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le rapport d'environ 1,2 à 1,9 molécule d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone. Ce gaz s'écoule en direction ascendante à travers une pièce perforée 10, par exemple une grille ou un tamis dont le rôle est d'assurer une répartition convenable des gaz.

Dans la chambre de réaction 1 on maintient une masse de catalyseur C à base de fer du type décrit ci-dessus, à l'état de poudre d'une dimension particulière de 74 à 30 microns, et d'une répartition particulière telle que 90 à 95 % des particules soient d'une dimension d'environ 48 microns. Au début de l'opération, le catalyseur peut être introduit dans la chambre de réaction 1, à partir de la trémie 12, par la conduite 14.

La vitesse linéaire des gaz dans la chambre de réaction 1 est maintenue entre les limites approximatives de 9 à 150 centimètres par seconde, et de préférence de 15 à 45 $cm.$ par seconde dans le cas d'un catalyseur ayant les dimensions particulières indiquées ci-dessus. Toutefois, si l'on emploie des particules plus grosses de catalyseur, à savoir jusqu'à 6,35 $mm.$, la vitesse linéaire des gaz peut atteindre 1,5 à 3 mètres par seconde.

Avec les dimensions particulières et la vitesse des gaz indiquées, le catalyseur prend la forme d'une masse bouillonnante dense comparable à un liquide en ébullition, à niveau supérieur L bien délimité et d'une densité apparente d'environ 0,48 à 2,40 $kg.$ par litre suivant le degré de fluidité. La masse fluidifiée s'étend à partir de la grille 10 jusqu'à un nouveau L et les particules de catalyseur se meuvent dans toutes les directions à travers cette masse. La quantité de gaz de synthèse introduit par la conduite 5 est réglée de telle sorte qu'il entre dans la chambre de réaction 1 environ 1.250 à 3.125 litres de gaz de synthèse par kilogramme de catalyseur et par heure; la pression dans ladite chambre de réaction étant de préférence réglée entre 14 et 28 $kg.$ par cm^2 .

À l'entrée dans la partie élargie 3 de la chambre de réaction 1, la vitesse des gaz s'est suffisamment abaissée pour que les gaz

ne retiennent plus des quantités importantes de catalyseur et la plupart des particules de catalyseur entraînées dans le gaz retombent dans la masse fluidifiée au-dessous du
5 niveau L.

La température de la réaction de synthèse qui est fortement exothermique est réglée à l'aide d'une chemise de refroidissement ou d'un serpentín de refroidissement 15 qui entoure la paroi extérieure de la chambre de réaction. On peut faire circuler dans la chemise ou le serpentín 15 un agent quelconque d'échange de chaleur tel que la vapeur d'eau, et autre, dans le sens des flèches, de
15 façon à établir une température uniforme entre les limites approximatives de 370 et 400° C. dans la masse fluidifiée C. En assurant ainsi parfaitement la répartition et le
20 transfert de chaleur à la masse de catalyseur fluidifiée, que la température peut être maintenue uniforme sur toute la hauteur et le diamètre de cette masse à quelques degrés près, grâce au dispositif de refroidissement du type représenté.

25 Les produits volatils de la réaction, à peu près exempts de catalyseur entraîné, sont évacués par la conduite 20 et de préférence envoyés dans un séparateur ou déponssiéveur 22 qui peut être un cyclone, un précipitateur électrique ou tout autre type classique de séparateur. Les dernières traces de fines
30 de catalyseur entraînées sont retenues dans le séparateur 22 et peuvent être envoyées dans la chambre de réaction 1 par la conduite 25.

Les produits sous forme de vapeurs et de gaz, exempts de solides entraînés, sont évacués en tête du séparateur 22 par la conduite 30 et peuvent être déchargés dans un
40 laveur ordinaire ou scrubber 33 où les hydrocarbures normalement liquides sont retenus par lavage à l'huile ou analogue fournie par la conduite 40, à la manière connue en soi. Le gaz de queue est évacué en tête du laveur
45 33 et il peut être soit évacué par la conduite 12 soit remis en circuit dans la conduite d'alimentation en gaz 5, par la conduite 43, de préférence dans une proportion qui ne dépasse pas 0,5 volume de gaz remis en
50 circuit par volume de gaz de charge frais.

L'huile de lavage et les hydrocarbures recueillis sont évacués de la tour de lavage 35

par la conduite 41 et envoyés dans une colonne de fractionnement 50. Les hydrocarbures normalement gazeux sont évacués en
55 tête de la colonne 50 par la conduite 52 cependant que les fractions plus lourdes que l'essence sont évacuées par les conduites 54 et 56. Une fraction à point d'ébullition entre les limites de celui des combustibles pour
60 moteur et contenant des pourcentages élevés d'hydrocarbures à chaîne ramifiée, de produits aromatiques et de naphthènes est recueillie par la conduite 58. La dernière fraction, dont l'indice d'octane est normalement de 80
65 à 85 environ, peut être ultérieurement raffinée à la manière connue par un cracking au catalyseur silice-alumine, ce qui élève l'indice d'octane à des valeurs supérieures à 95. 70

Si l'on veut introduire une nouvelle charge de catalyseur frais, le catalyseur usé peut être évacué par la conduite 42 et le catalyseur frais introduit par la conduite 14.

75 Comme on l'a fait remarquer ci-dessus, le système représenté sur le dessin est susceptible de nombreuses variantes. C'est ainsi qu'au lieu d'une chemise de refroidissement ou d'un serpentín comme représenté, on peut
80 disposer dans la masse fluidifiée des moyens de refroidissement, ou encore retirer d'une manière continue du catalyseur par la conduite 11, le faire passer dans une zone de refroidissement et le renvoyer à la chambre de réaction 1, à la manière connue en soi. Le
85 système de récupération du produit représenté peut être complété ou modifié par substitution en partie au moyen d'une installation à adsorbants solides telle que des tours remplies de charbon actif, de gel de silice ou
90 similaire. D'autres variantes peuvent apparaître aux spécialistes.

L'invention est illustrée en outre par les exemples particuliers suivants.

95 *Exemple 1.* — On emploie un catalyseur obtenu par réduction et frittage au sein d'hydrogène à 538-550° C. d'un oxyde de fer précipité contenant 1 % de KF comme activateur, dans une opération classique à lit fixe dans les conditions et avec les résultats
100 ci-dessous :

Essai n°	I	II
Température en °C.....	315	343
Pression en kg/cm ²	10,5	10,5

Alimentation v/v/h	200	200
Rapport H ² /CO	1,7	1,8
Transformation p. 100 de CO	98	98
Transformation p. 100 CO + H ²	75	78
Rendements :		
C ² +, cc/m ³ H ² + CO consommés ..	222	200
C ¹ +, cc/m ³ H ² + CO consommés ..	155	141
Distribution des hydrocarbures, p. 100 CO dans les hydrocarbures dans les composés :		
C ¹	11	17
C ²	11	12
C ³	18	16
C ⁴ +	60	55

Une comparaison des données des essais I et II, obtenus dans des conditions sensiblement identiques, sauf pour la température, montrent une chute de rendements en produits liquides d'environ 10 % et une augmentation de la formation du gaz d'environ 50 % pour une augmentation de température de 28° C. On n'observe pas de changement appréciable dans l'indice d'octane qui se tient normalement vers 75 pour les essences synthétiques obtenues dans les conditions indiquées. Si l'on opère nettement au-dessus de 343° C. la tendance représentée par les données ci-dessus augmente fortement.

Exemple 2. — On effectue deux opérations à catalyseur fluide au moyen d'un catalyseur au fer obtenu par réduction au moyen d'hydrogène à 370° C. d'une manière à base d'oxydes de composition suivante :

Fe	67,1	parties en poids
O ² combiné à Fe ..	26,1	»
Al ² O ³	2,57	»
SiO ²	1,37	»
MnO	0,85	»
K ² O	0,90	»
MgO	0,11	»
CuO	0,10	»
NiO	0,05	»

Les dimensions particulières du catalyseur sont les suivantes :

0 à 20 microns	20 %
20 à 40 microns	17 %
40 à 80 microns	27 %
80 microns et au-dessus	36 %

Les facteurs de la réaction et les rendements de ces deux opérations sont les suivants :

Essai n°	III	IV
Température en °C.	348	374
Pression en kg/cm ²	27,79	27,03
Remise en circuit	1,9	3,0

Alimentation v/v/h	83	33
Rapport effectif H ² /CO	1,5	1,3
Vitesse en cm par sec.	26,7	27,0
Transformation CO p. 100	92,5	93,2
Transformation CO + H ² p. 100 ..	92,5	93,2
Rendements :		
C ² +, cc/m ³ H ² + CO consommés ..	229	233
C ¹ +, cc/m ³ H ² + CO consommés ..	179	179
Distribution des hydrocarbures, CO p. 100 en hydrocarbures dans :		
C ¹	6,1	7,4
C ²	8,4	8,1
C ³	11,1	10,5
C ⁴	65,4	68,5
Composés oxygénés	9,0	5,5
Distribution des produits liquides C ³ +		
C ³	25	20
C ² - 204° C	63	64
204° C et au-dessus	12	16
Indice d'octane de C ² et au-dessus ..	75,7	84

Les données des essais III et IV montrent que si l'on applique la technique des solides fluidifiés dans les conditions de la présente invention (IV), une augmentation de température d'environ 28° C. au delà de la température qui provoque un cracking appréciable dans une opération à lit fixe (II) entraîne une augmentation considérable de l'indice d'octane sans aucune diminution du rendement en produits liquides ou sans augmentation notable en gaz formés.

RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication de produits précieux de transformation de CO et H² par réaction catalytique de synthèse, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. On met en contact un mélange de gaz de synthèse contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans des proportions appropriées à la synthèse sous une pression élevée et à une température supérieure à 370° C., mais ne dépassant pas 452° C., avec une masse fluidifiée dense et turbulente d'un catalyseur au fer finement divisé ;

b. La température est comprise entre 370 et 400° C. environ ;

c. Ledit catalyseur au fer contient de 0,1 à 1,5 % en poids calculé en K²O de potassium par rapport à Fe²O³ contenu dans le catalyseur original ;

d. On emploie une pression comprise entre 10,5 et 105 kg./cm² ;

e. Le débit du gaz de synthèse est de 1.240

40

45

50

55

65

70

75

à 3.120 litres par kilogramme de catalyseur et par heure ;

f. Le rapport effectif de H² : CO dans les gaz frais introduits est de 0,7 à 1,9 environ ;

5 g. Le rapport de remise en circuit dans le gaz frais est de 0 à 3 ;

h. Procédé dans lequel le rapport effectif de H² et de CO est de 1,2 à 1,9/1, la température comprise entre 370 et 400° C., le catalyseur à l'oxyde de fer activé au moyen de 0,6 à 0,9 % en poids de potassium par rapport au fer et la pression de 14 à 28 kg./cm² ;

i. Application dudit procédé à l'obtention

d'un combustible pour moteur à indice d'oc- 15
tane élevé contenant des hydrocarbures pa-
rafiniques ramifiés et des hydrocarbures
oléfiniques, des produits aromatiques et des
naphènes en fortes proportions, ledit indice
d'octane étant d'au moins 80 ; 20

j. Le catalyseur est obtenu à partir de
pyrites ou de fer pur fritté.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par présentation :

SIMONSON, RUSBY, BLENDEN et POOT.

