

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 962.568



Perfectionnements à la synthèse des hydrocarbures.

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

Demandé le 2 mars 1948, à 14^h 33^m, à Paris.

Délivré le 12 décembre 1949. — Publié le 14 juin 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 9 mai 1947, au nom de M. Thomas C. MAIR. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à des perfectionnements dans le procédé chimique en phase vapeur du type à solide fluidifié.

5 La technique des catalyseurs fluides est maintenant suffisamment développée pour que les ingénieurs versés dans l'industrie du pétrole et autres industries chimiques en connaissent les modes opératoires. D'une
10 manière générale dans ce procédé, on entretient dans une chambre à réaction, une suspension dense de catalyseur en poudre au sein d'une matière gazeuse ou en vapeur admise dans ladite chambre. Ce phéno-
15 mène de mise en suspension s'effectue en réglant la vitesse ascendante des réactifs gazeux et en vapeur entre certaines limites, suivant les dimensions particulières de catalyseur, ce qui réalise une suspension
20 dense et turbulente dudit catalyseur au sein de la matière gazeuse. De nombreuses installations industrielles de cracking catalytique continu, utilisant la technique du catalyseur fluidifié sont actuellement en service, et, comme déjà dit, l'industrie est main-
25 tenant bien familiarisée avec ce type de catalyseurs et avec leur mode d'action.

La présente invention se rapporte au réglage de réactions telles que la synthèse
30 des hydrocarbures, opération entièrement

différente, bien entendu, du cracking catalytique en ce que la première est fortement exothermique et pose des problèmes spéciaux qui lui sont propres. C'est ainsi que, dans une installation industrielle dans laquelle
35 on admet par jour dans les zones de réaction 3.877.100 mètres cubes de gaz (contenant environ 3.537.500 mètres cubes de CO + H₂, le reste étant CO₂, CH₄, N₂, etc.), il se dégage par heure au cours de la réaction de
40 synthèse des hydrocarbures de 75.600.000 à 88.200.000 grandes calories. Il est difficile, en raison de la grande quantité de chaleur dégagée, dans les conditions ordinaires de fonctionnement, de maintenir une température
45 uniforme dans toute la zone de réaction. La concentration en réactifs étant maximum à la base de la chambre de réaction (c'est-à-dire à l'entrée des réactifs), c'est là qu'on doit rencontrer les températures les plus élevées.
50

Un des buts de la présente invention est de perfectionner les réactions chimiques en phase vapeur en présence d'un catalyseur en poudre, fluidifié, en effectuant le réglage de la réaction, et en particulier de la température,
55 d'une manière plus rapide, et plus économique qu'aucun des procédés proposés jusqu'alors.

Elle se propose aussi : d'entretenir une température sensiblement uniforme dans la
60

zone de réaction où s'effectue un processus chimique en phase vapeur fortement exothermique, selon la technique du catalyseur fluidifié, d'entretenir dans cette même zone une température plus basse à sa partie inférieure que dans les régions plus élevées.

Le dessin annexé représente schématiquement et à titre d'exemple seulement, une forme de réalisation préférée d'appareil de mise en œuvre de la présente invention.

Bien que ces perfectionnements soient d'une application générale, on va décrire en détails la présente invention dans son application à la synthèse d'hydrocarbures et de composés oxygénés d'hydrocarbures par réaction mutuelle d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Dans la fig. 1 représente une chambre de réaction verticale du type à paroi essentiellement formée d'une paroi cylindrique verticale, à base conique et fond supérieur convexe, à la base du corps cylindrique est disposée une grille ou tamis G. Le gaz introduit formé d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportions judicieusement calculées conformément au procédé connu, pénètre dans l'appareil par la conduite 3 et arrive au fond de la chambre de réaction I, puis passe en direction ascendante à travers la grille G, dans la masse principale du catalyseur C présent dans ladite chambre de réaction sous la forme d'une suspension dense et turbulente. Le catalyseur consiste en un mélange physique d'un composant actif et d'un diluant et il est maintenu dans la chambre de réaction d'une manière telle que les gaz qui y pénètrent viennent tout d'abord en contact avec la partie inférieure de la masse du catalyseur fluidifié, le mélange étant plus riche en diluant inerte à cet endroit que celui qu'on rencontre au voisinage du sommet du lit. Toutes ces particularités seront plus complètement décrites plus loin. Les gaz réactionnels passent à travers le lit de catalyseur fluidifié à des températures et sous des pressions convenant à la synthèse et entrent en contact avec le catalyseur dans des conditions et pendant un temps tels que la transformation désirée s'effectue. Ces conditions opératoires sont bien connues des spécialistes et les perfectionnements de la présente inven-

tion n'ayant rien à voir avec les données opératoires telles que la température, la pression et la durée de séjour, il n'est pas nécessaire de donner des renseignements détaillés sur ces données. Les vapeurs ou gaz réactionnels sortent du lit de catalyseur fluidifié, c'est-à-dire du lit dense de catalyseur fluidifié dont la limite supérieure est en certain point L et, de là, passent vers le sommet de la chambre de réaction. Au-dessus du niveau L de la phase dense dans la chambre de réaction existe une suspension en phase diluée de catalyseur au sein des gaz ou des vapeurs. La position du niveau supérieur L de la phase dense est déterminée par la quantité de catalyseur, c'est-à-dire le nombre de kilogrammes de catalyseur chargés dans la zone de réaction et, bien entendu, par la vitesse des gaz qui traversent ce catalyseur en direction ascendante. Les gaz ou vapeurs, avant de quitter la chambre de réaction, passent à travers plusieurs dispositifs de contact entre gaz et solides connus couramment sous le nom de séparateurs à cyclone, dans lesquels les fines de catalyseur ou le catalyseur grossier entraîné est éliminé, et, finalement, les gaz sortent en tête par la conduite 10. Toutefois, les gaz contiennent ordinairement encore de faibles quantités de catalyseur et, pour en achever l'élimination, on refoule les gaz dans un ou plusieurs dépoussiéreurs 12 (habituellement des précipitateurs électriques) et on renvoie le catalyseur ainsi récupéré à la chambre de réaction par la conduite 13 tandis que les gaz, alors à peu près exempts de catalyseur, passent par la conduite 14 dans un système de réception du produit qu'il est inutile de décrire en détail. Il suffit de dire que le produit brut est soumis à une distillation fractionnée ou à d'autres procédés connus de raffinage en vue de récupérer les produits désirés tels que le gas-oil, l'essence et similaires.

La chambre de réaction est ordinairement pourvue d'une conduite d'évacuation 16 par laquelle on peut, tout au moins périodiquement, soutirer du catalyseur en vue de son refroidissement, si cela devient nécessaire, puis le réintroduire dans la zone de réaction après refroidissement. Il peut être également nécessaire d'extraire le catalyseur en vue de sa régénération.

Les perfectionnements intéressant la zone de réaction elle-même et la manière dont elle fonctionne, on a limité, dans un but de simplicité, les représentations du dessin à celles qui sont nécessaires à l'illustration de la présente invention. Ceux qui sont au courant de ce type d'opération, rétabliront d'eux-mêmes les nombreux dispositifs et accessoires mécaniques (non représentés) tels que pompes, dispositifs de réglage et de mesure des débits, préchauffeurs, échangeurs de chaleur, etc... inclus dans une installation industrielle en vue de son fonctionnement rapide et industriellement réalisable.

Comme on l'a précédemment indiqué, le catalyseur C qui est présent sous la forme d'une suspension dense et turbulente dans la zone de réaction, consiste en un mélange mécanique d'un composant actif et d'un diluant. Le composant actif et le diluant sont de dimensions particulières différentes et, en raison de cette différence et par suite d'un effet de classement ou de décantation ou à la fois de classement et de décantation, les particules les plus fines du composant actif ont tendance à se concentrer aux parties supérieures du lit de telle sorte que les particules solides inertes de la suspension dense sont plus concentrées à la partie inférieure dudit lit. Cette différence dans les quantités relatives de produit inerte et de catalyseur actif présents dans la masse fluidifiée tend à égaliser la température dans toute la masse fluide ou suspension dense de catalyseur en répartissant ainsi la transformation de l'oxyde de carbone sur toute la longueur du lit. En l'absence de diluant, il est évident que, dans un lit ordinaire de catalyseur fluidifié pulvérulent, la transformation de l'oxyde de carbone (qui se transforme plus rapidement que l'hydrogène) est totale dans le premier quart du lit. En diluant le catalyseur actif au moyen d'une matière inerte dans la partie inférieure dudit lit, la réaction se trouve étouffée ou ralentie dans cette région, ce qui améliore la régularité de l'opération, avec la conséquence avantageuse d'une uniformité de température dans tout le lit fluidifié et une consommation sensiblement égale de CO et de H₂. Le gaz de synthèse frais entrant alors dans la chambre de réaction arrive tout d'abord en con-

tact avec une masse de solides et de diluant qui ne possède pas l'activité catalysante des parties du mélange catalytique qui se trouve dans les parties supérieures de la suspension dense, avec ce résultat que la transformation dans la partie inférieure du lit fluide ou suspension dense est retardée ou limitée ainsi que le dégagement de chaleur. Comme les réactifs s'élèvent dans le lit, ils rencontrent un catalyseur progressivement plus actif, c'est-à-dire un mélange de solides dans lequel le pourcentage du produit actif est plus élevé. Cette plus forte concentration en composant actif plus fin est maximum au voisinage du sommet de la suspension dense de catalyseur ou, en d'autres termes, dans la région voisine du niveau L dans le dessin.

Ainsi, dans une chambre de réaction à catalyseur fluidifié dans laquelle le rapport de la longueur au diamètre est de 4,8 environ, on mélange deux parties de gel de silice de différentes dimensions particulières. La plus fine des deux parties (60 % en poids) passe en totalité au tamis de 44 microns tandis que la matière plus grossière (40 % en poids) passe au tamis de 177 microns mais est retenue sur le tamis de 149 microns. On fait passer de l'air à travers le mélange à une vitesse suffisante pour provoquer la fluidification de la masse. La vitesse superficielle est d'environ 22 cm. par seconde. L'équilibre établi, ce qui demande une heure environ, on prélève des échantillons à la base et au sommet du lit fluidifié de catalyseur. L'échantillon de la base ne contient que 28 % de matière passant au tamis de 44 microns. L'échantillon pris au sommet du lit contient 59 % de particules inférieures à 44 microns.

Si l'on fait un essai similaire au moyen d'un mélange de fer en poudre grossière (177 à 149 microns) dans la proportion de 60 % en poids et de 40 % en poids de gel de silice fin (44 microns), on obtient une ségrégation similaire. Dans cet essai, un échantillon soutiré au voisinage de la base du lit contient 44 % de fines et un échantillon soutiré au sommet du lit 77 % de fines. On a employé l'air comme gaz fluidifiant. Sa vitesse superficielle était de 22 cm. par seconde.

On voit, par les essais ci-dessus, que les

dimensions particulières ont un effet plus grand sur la ségrégation que la densité particulaire et que la ségrégation d'un mélange de deux gels de silice de dimensions particulières différentes est la même que la ségrégation obtenue avec une poudre de fer dense et un gel de silice relativement léger. Le second exemple montre l'avantage à employer une matière grossière comme diluant et une matière fine comme produit actif du lit fluidifié.

Au cours d'études effectuées avec un catalyseur au cobalt et gel de silice mélangés, on a trouvé que les particules plus grossières tendaient à se concentrer dans la partie inférieure du lit fluidifié. On a employé l'air comme gaz fluidifiant dans ces essais. Dans l'un d'eux, les dimensions particulières du gel de silice étaient de 149 à 74 microns, et ce gel était mélangé avec le catalyseur au cobalt dans la proportion de 25 % en poids de gel de silice pour 75 % en poids de catalyseur au cobalt, la vitesse superficielle de l'air étant de 19 cm par seconde. Pour une chambre contenant un lit fluidifié dont la hauteur était de 3,7 fois la largeur, la concentration des particules d'une dimension supérieure à 40 microns passait de 89 % en un point situé à 15 cm de la base à 83 % en un point situé à 30 cm de ladite base. Le catalyseur au cobalt avait la répartition particulaire suivante :

De 0 à 20 microns, 23 % en poids;
De 20 à 40 microns, 16,5 % en poids;
De 40 à 80 microns, 27,8 % en poids;
De 80 microns au-dessus, 32,8 % en poids.

En augmentant la vitesse superficielle du gaz jusqu'à 22 cm par seconde, on obtient un plus grand degré de ségrégation, savoir de 92 % de solides en un point du lit situé à 15 cm de la base d'une dimension particulaire supérieure à 40 microns et de 83 % des mêmes particules en un point situé à 30 cm de cette même base. Ceci représente une différence de 9 % environ.

Dans un autre essai, on mélange du fer pulvérisé avec du gel de silice en poudre de même distribution particulaire, ou, en d'autres termes, composée du même pourcentage en poids de particules de même dimension. Si l'on fluidifie au moyen d'un gaz, dans l'état d'équilibre, on ne constate pas

de ségrégation appréciable ou de concentration en une matière ou l'autre à un niveau quelconque du lit.

D'une manière générale, on peut poser en fait que, pour obtenir une ségrégation entre le catalyseur actif et son diluant, les dimensions particulières de celles-ci doivent être au moins de deux à trois fois les dimensions moyennes du catalyseur si on désire obtenir, à la partie inférieure du lit, une concentration en diluant. Si, d'autre part, on désire l'inverse, c'est-à-dire une concentration du catalyseur à la partie inférieure du lit, ses dimensions particulières devront, naturellement, être alors de deux à trois fois celles du diluant. En tout cas, pour une vitesse des gaz d'au moins 9 à 12 cm par seconde, la concentration du diluant ou du catalyseur actif peut être réglée à tout niveau désiré, dans le lit, et entre des limites raisonnables, en faisant varier la distribution relative des dimensions particulières moyennes des deux matières.

En ce qui concerne les exemples précédents, il est bien entendu qu'ils sont purement illustratifs de l'invention et que l'on peut employer toute autre matière inerte que le gel de silice, par exemple diverses argiles, de la ponce, du sable et autres, concurremment avec le fer ou autre composé actif tel que le cobalt, le cuivre, les oxydes des métaux lourds et autres, du moment que le composant actif est d'une dimension particulaire plus faible que celle du diluant inerte. Ces expériences indiquent que c'est plutôt la dimension particulaire que la densité qui détermine la ségrégation dont on a parlé ci-dessus et en vertu de laquelle, par décantation, ou classement, les particules les plus fines de composant actif sont plus concentrées dans la partie supérieure de la phase dense que ne le sont les particules plus grossières. Il est naturellement bien entendu que, selon le catalyseur et le diluant, la vitesse superficielle des gaz ascendants doit être maintenue entre les limites convenant à la fluidification, c'est-à-dire, ordinairement, entre 15 et 90 cm par seconde. On fera remarquer à ce sujet que ces expériences indiquent que le classement ou ségrégation des particules plus fines, contenues dans la partie supérieure de la phase dense ne se produit pas

d'une manière appréciable quand la vitesse superficielle des gaz ou vapeurs ascendant est de l'ordre de 3 à 6 cm par seconde.

En résumant brièvement, les présents perfectionnements impliquent, en particulier, cette conception des procédés de catalyse fluide tels que la synthèse des hydrocarbures, au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène comme gaz de charge, et d'un lit fluidifié de catalyseur contenant au moins un composant actif et un composant diluant, ce dernier possédant une dimension particulière moyenne supérieure à celle du composant actif, grâce à quoi on entretient une température plus uniforme dans tout le lit de catalyseur par suite d'une concentration plus grande du composant actif à la partie supérieure de la suspension dense et une concentration proportionnellement plus faible à la partie inférieure du lit, de telle sorte que la température régnant dans la masse du catalyseur se maintient en principe au niveau uniforme désiré, sans surchauffes locales ou températures excessives. Comme on l'a précédemment indiqué, la présente invention comprend également, dans son cadre, la réalisation d'une concentration suffisante en matière grossière inerte à la base de la zone de réaction ou du lit dense et turbulent de sorte qu'il règne dans cette partie inférieure du lit une température plus basse que dans les points plus élevés.

L'invention n'est, bien entendu, pas limitée aux exemples de mise en œuvre précisément décrits et auxquels on peut apporter toutes modifications évidentes pour les techniciens.

RÉSUMÉ.

Perfectionnements à la synthèse continue des hydrocarbures, par catalyseur solide fluidifié,

caractérisés notamment par les points ci-après considérés séparément ou en combinaisons :

- a. On refofle un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans une zone de réaction contenant un catalyseur comprenant un composant diluant et un composant actif, ces composants étant sous forme finement divisée et le composant actif du catalyseur étant d'une dimension particulière plus petite que celle du composant diluant; on entretient un lit dense fluidifié de catalyseur dans la zone de réaction en réglant la vitesse superficielle des gaz ascendants et on détermine les dimensions particulières des composants pour avoir une concentration en composant actif plus grande à la partie supérieure dudit lit, et égaliser dans ce dernier les conditions de température par suppression de la réaction à la partie inférieure;
- b. Dans les réactions en phase vapeur la réaction chimique a lieu à la partie inférieure du lit fluidifié à une vitesse réduite en raison de la présence du composant diluant en quantité prépondérante;
- c. On maintient le lit du catalyseur dans des conditions de température, de pression et de débit nécessaires à la transformation désirée;
- d. Le composant actif du catalyseur est du fer en poudre et le composant diluant est du gel de silice;
- e. La réaction est appliquée à un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINDY, BLUNDELL et FORT (Cabinet BRARDON).

