

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 962.948

984

Synthèse d'hydrocarbures.

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

Demandé le 8 mars 1948, à 14^h 12^m, à Paris.

Délivré le 19 décembre 1949. — Publié le 23 juin 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 24 mai 1947, au nom de M. Charles E. HEMMINGER.
— Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à des perfectionnements à la synthèse d'hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Avant cette invention, d'autres ont réalisé la synthèse des hydrocarbures bouillant dans la gamme de ceux de l'essence, et dans des limites plus élevées, en faisant réagir ensemble l'oxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié, à des températures et pressions convenant à la réaction. Avant cette invention, on a utilisé du cobalt activé par de la thorine comme catalyseur afin d'activer la synthèse dans laquelle l'oxyde de carbone et l'hydrogène réagissent afin de former des hydrocarbures.

Plus récemment, on s'est servi de fer comme catalyseur dans la synthèse des hydrocarbures en utilisant l'oxyde de carbone et l'hydrogène comme réactifs. Dans la synthèse des hydrocarbures à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on a utilisé un rapport d'environ un mol d'oxyde de carbone pour un mol d'hydrogène lorsque le catalyseur était du fer. On a maintenant trouvé que ce rapport d'hydrogène à l'oxyde de carbone, quand il s'agit d'un catalyseur à base de fer, peut être varié quelque peu avec des résultats améliorés, c'est-à-dire qu'on a trouvé qu'on obtenait les meilleurs résultats lorsque le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de car-

bone est d'au moins 1,5 mol d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone dans l'alimentation fraîche parce que ce rapport plus élevé produit une conversion plus élevée du gaz d'alimentation en produits désirables et réduit le dépôt de carbone sur le catalyseur ainsi que la désagrégation de ce dernier.

La caractéristique principale de la présente invention, toutefois, est relative à une synthèse d'hydrocarbures dans laquelle sont formés des quantités maxima d'hydrocarbures normalement liquides et de composés oxygénés et dans laquelle la formation de coke est empêchée. En d'autres termes, on trouve que si la pression partielle de l'anhydride carbonique dans la zone de réaction s'élève à au moins 8,7 kg/cm² absolu et qu'en même temps la pression partielle d'hydrogène dans la zone de réaction est telle qu'elle s'élève à au moins 7 kg/cm², le procédé donnera des rendements plus élevés de produits normalement liquides y compris des hydrocarbures du type de l'essence et, en particulier, des composés oxygénés et on empêchera la formation de matières carbonées en quantités anormalement importantes sur le catalyseur. Ce procédé est grandement facilité par l'utilisation d'un catalyseur au fer concrétionné dans de l'hydrogène, car un tel catalyseur résiste à la fragmentation. Il est très impor-

tant que les dimensions particulières moyennes du catalyseur au fer pulvérisé soient maintenues dans certaines limites qui vont être indiquées plus loin. Mais les dépôts carbonés sur le catalyseur tendent à provoquer sa fragmentation ou sa désagrégation, de sorte que le catalyseur au fer pulvérisé est réduit à un état de finesse tel qu'il est impossible à maintenir dans un état fluidifié.

Un catalyseur « concretionné » (c'est-à-dire, chauffé à une température du début de la fusion) dans de l'hydrogène, présente une résistance supérieure à celui concretionné dans de l'air ou de l'oxygène.

On a représenté sur la figure 1, un appareil approprié à l'aide duquel on peut réaliser une forme de réalisation préférée de la présente invention.

1 représente un appareil de réaction à dépôt empêché renfermant une masse de catalyseur au fer sous forme d'une poudre à dimensions particulières de 40 à 80 microns environ mais avec des quantités appréciables, par exemple 25%, ayant des dimensions de moins de 40 microns. On introduit dans cet appareil, par la conduite 10, un mélange d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'hydrogène, le rapport d'hydrogène à l'oxyde de carbone en mols, étant approximativement de 1,7 à 2 mols d'hydrogène par mol d'oxyde de carbone, le rapport d'anhydride carbonique à l'oxyde de carbone dans l'alimentation étant de 0,2 à 0,3 mol d'anhydride carbonique par mol d'oxyde de carbone. Le mélange d'hydrogène et des oxydes de carbone préalablement chauffés, par exemple entre environ 93 à 149° C, dans la conduite 10, passe par la conduite 11 dans le bas de l'appareil de réaction 1, monte en passant à travers un organe G muni d'ouvertures et ensuite entre en contact avec le catalyseur fluidifié C. Ce catalyseur se présente sous la forme d'une masse fluidifiée dans la zone de réaction par réglage de la vitesse superficielle de la matière gazeuse entre environ 15 et 45 cm par seconde, afin de former une suspension dense, turbulente, bouillonnante, ce catalyseur étant connu dans la technique sous le nom de catalyseur « fluidifié ». La phase dense du catalyseur fluidifié présente un niveau supérieur en L, au-dessus duquel il existe une suspension

diluée. La suspension à phase dense peut peser de 180 à 1.280 kg/m³, tandis que la partie supérieure de la phase diluée contient surtout des fines de catalyseur. La suspension dense entre l'organe ajouré G et le niveau L s'étend sur une distance de 4,5 à 12 mètres et, au-dessus, un espace de dégagement allant de L à la partie supérieure de la chambre de réaction, peut avoir une hauteur de 3 à 6 mètres. Dans cet espace, la plus grande partie du catalyseur se sépare de la matière gazeuse et descend par la pesanteur vers la suspension à phase dense. D'habitude, des dispositifs 3 de mise en contact des gaz avec les solides sont disposés dans la partie supérieure de l'appareil de réaction 1. Ces appareils de mise en contact des gaz et des solides peuvent être, par exemple, des séparateurs centrifuges et on les dispose dans le système dans le but de séparer des gaz le catalyseur entraîné. Les produits bruts sortent de l'appareil à réaction 1 par la conduite 4 et, si on le désire, on peut les faire passer par un ou plusieurs appareils de mise en contact des gaz avec les liquides, tels qu'un laveur à huile 5, dans le but de retirer sensiblement les dernières traces de fines de catalyseur. L'usage d'un laveur d'huile, pour retirer les fines de catalyseur, ne constitue pas en soi une nouveauté. On s'en est servi précédemment, par exemple, dans les opérations de craquage au moyen de catalyseurs et son but est de mettre en contact les gaz renfermant les fines avec une huile à haut point d'ébullition qui peut être un des produits de la réaction. Par exemple, l'huile de lavage peut consister en un gaz-oil froid. La quantité d'huile de lavage et sa vitesse de circulation sont telles que les produits bouillant à une température supérieure à 232° C à la pression atmosphérique sont condensés tandis que les produits bouillant jusqu'à 232° C restent à l'état de vapeur. L'effet final du traitement par lavage consiste à retirer sensiblement les dernières traces du catalyseur de la matière gazeuse, comme déjà indiqué. Les produits de la réaction sortent du laveur à huile 5 par la conduite 6, sont refroidis davantage dans un condenseur 7, en dessous du point d'ébullition de l'eau, et évacués dans un séparateur 8 d'où les hydrocarbures normalement liquides et l'eau sont retirés du

bas par la conduite 9. La fraction gazeuse est amenée par la conduite 13 dans un deuxième laveur d'huile froide 14 duquel sont retirés les hydrocarbures légers, laissant subsister des gaz résiduels non dissous, y compris de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène et des hydrocarbures normalement gazeux tels que le méthane, lesquels constituants non dissous sont remis en circuit dans l'appareil de réaction par la conduite 20. On peut omettre le laveur d'huile 14 et la matière gazeuse retirée du cylindre de séparation 8 peut être remise en circuit dans l'appareil de réaction par les conduites 15 et 11. Ce dernier type de lavage à huile est bien connu des spécialistes du raffinage du pétrole et n'a pas besoin d'être décrit en détail. Le but principal de l'usage d'un laveur d'huile est d'enlever les hydrocarbures des vapeurs qui les renferment.

On peut retirer les gaz de queue selon les nécessités et les éliminer du système par la conduite 21 munie d'une vanne. La vanne de la conduite 21 peut aussi être agencée pour régler la pression de gaz du système. Comme on s'en apercevra plus clairement plus loin, l'opération de la vanne 21 est très efficace pour maintenir le procédé en fonctionnement suivant la présente invention, car, comme déjà indiqué précédemment, la pression partielle désirée d'hydrogène et/ou d'anhydride carbonique dans le système a été atteinte à l'aide de la composition des réactifs et/ou en imposant une pression totale appropriée au système.

Comme indiqué, le but de l'invention est de faire fonctionner le procédé de synthèse des hydrocarbures en présence d'un catalyseur fluidifié au fer afin d'obtenir de forts rendements d'hydrocarbures, y compris les hydrocarbures normalement liquides, ainsi que de forts rendements d'hydrocarbures oxygénés, aussi bien que de supprimer les dépôts carbonés du catalyseur. On obtient ce résultat en maintenant une forte pression partielle d'anhydride carbonique dans la zone de réaction et également une pression partielle élevée d'hydrogène dans la zone de réaction.

Il existe au moins deux façons d'atteindre la pression partielle désirée d'hydrogène et

d'anhydride carbonique comme suit :

1° En augmentant la pression totale du système;

2° En ajoutant de l'anhydride carbonique d'une source extérieure et en réglant le rapport de gaz recyclé par rapport à l'alimentation fraîche tout en maintenant un rapport d'hydrogène à l'oxyde de carbone dans l'alimentation fraîche d'au moins 1,5 : 1.

Afin d'expliquer le paragraphe 1° ci-dessus, on pense qu'il est évident que simplement en imposant une pression plus forte au système, suivant la loi Dalton, la pression partielle de l'hydrogène et la pression partielle de l'anhydride carbonique seront toutes deux augmentées. Par exemple, si la pression totale sur le système est de 14 kg/cm² absolu et la pression partielle de l'anhydride carbonique est de 5,3 kg/cm² la pression partielle de l'anhydride carbonique devient de 10,5 kg/cm² lorsque la pression totale du système est augmentée à 28 kg/cm² absolu. La pression partielle de l'hydrogène sera augmentée de la même façon.

En ce qui concerne le paragraphe 2°, puisqu'on réalise généralement le procédé avec une conversion d'anhydride carbonique telle qu'au moins 90 % de l'alimentation en oxyde de carbone a réagi, et puisqu'on fait fonctionner le procédé habituellement de telle sorte qu'une partie au moins du gaz de queue est remis en circuit dans la zone de réaction, et, en outre, étant donné que l'alimentation fraîche renferme au moins 5 volumes d'hydrogène par volume d'anhydride carbonique, tandis que le gaz de queue remis en circuit contient environ 3 volumes d'anhydride carbonique par volume d'hydrogène, les volumes de gaz frais d'alimentation par volume de gaz remis en circuit peuvent être proportionnés pour donner les pressions partielles désirées d'anhydride carbonique et d'hydrogène dans la zone de réaction, étant entendu que la pression totale du système devra être suffisante pour maintenir l'anhydride carbonique aussi bien que l'hydrogène aux niveaux de pression convenables.

Il convient maintenant de faire remarquer que le gaz qui sort de la zone de réaction a une composition qui s'approche très près de celle de la partie principale de la matière gazeuse dans la zone de réaction, car,

grâce au mélange intime produit par le lit fluidifié du catalyseur, l'expérience a démontré que les réactifs frais que l'on fait entrer dans la zone de réaction sont convertis surtout dans la partie la plus basse de ladite zone.

En recourant à l'un quelconque des moyens ci-dessus, la pression partielle de l'anhydride carbonique dans la zone de réaction peut être maintenue au niveau désiré, c'est-à-dire à une valeur minimum de 8,8 kg/cm² de pression partielle.

Dans la description qui précède, on a indiqué que lorsque la pression partielle de CO² dans l'appareil de réaction était maintenue à plus de 7 kg/cm², jusqu'à environ 17,6 kg/cm² absolu, on obtenait de meilleurs rendements d'hydrocarbures et « d'alcools » ou de

produits oxygénés par volume de CO et de H² consommé. De plus, il était nécessaire de maintenir la pression partielle d'hydrogène dans les gaz d'entrée au-dessus de 7 kg/cm², jusqu'à 52,7 kg/cm² absolu, afin d'éviter la formation de carbone et la désagrégation du catalyseur. Ceci ressort des données suivantes, la première série indiquant les avantages obtenus en augmentant la pression partielle de H² et de CO² en augmentant la pression totale, et la deuxième série indiquant les rendements améliorés et le maintien des dimensions du catalyseur en changeant le CO² dans l'alimentation fraîche et changeant le CO² dans l'alimentation totale en modifiant le rapport volumétrique de la remise en circuit à l'alimentation fraîche.

| ESSAI. | A | B |
|---|----------------|-------------|
| Catalyseur au fer (cendres de pyrites + 2 p. 100 K ² CO ³ oxydées à 538 °C, réduit à 371 °C.) | | |
| Température °C..... | 340 | 332 |
| Pression totale Kg/cm ² absolu..... | 31 | 16 |
| Alimentation fraîche H ² /CO..... | 1,92 | 1,93 |
| CO ² /CO..... | 0,26 | 0,28 |
| Rapport de recyclage..... | 2,0 | 1,2 |
| Analyse de l'alimentation totale p. 100-CO ² | 34,8 | 28,0 |
| -CO..... | 12,8 | 16,1 |
| -H ² | 31,2 | 41,0 |
| Autres (1)..... | 21,2 | 14,3 |
| Analyse des gaz sortants, p. 100-CO ² | 50,7 | 45,6 |
| -CO..... | 2,7 | 2,6 |
| -H ² | 16,5 | 27,4 |
| Autres (1)..... | 30,1 | 24,9 |
| Pression partielle kg/cm ² absolu -CO ² (moyenne)..... | 12,4 | 5,8 |
| H ² (entrée)..... | 9,0 | 6,6 |
| Conversion - p. 100 CO + H ² alimentation fraîche..... | 96,7 | 91 |
| Rendements -cc/M ³ CO + H ² consommés (2) hydrocarbures en C ⁴ +..... | 192 | 163 |
| Produits oxygénés dans la couche aqueuse..... | 34 | 31 |
| Formation de Carbone-Kg de C/100 kg de Fe dans l'appareil de réaction/100 heures..... | 44 | 89 |
| Désagrégation du catalyseur..... | Satisfaisante. | Très forte. |

(1) Azote, méthane, éthane, etc.
 (2) Cm³ d'hydrocarbures en C⁴ par m³ de (CO + H²) consommé.

Ces résultats montrent clairement que lorsque la pression partielle du CO² est réduite de 12,4 à 5,8 kg/cm² dans l'appareil de réaction, la moyenne des pressions partielles d'entrée et de sortie, le rendement d'hydrocarbures en C⁴ + par rapport au CO + H² consommé décroît de 192 à 163 cc/M³ de produit. On constate en même temps une diminution des composés solubles dans l'eau,

exprimée en équivalent d'alcool éthylique du carbone dans la couche d'eau, de 34 à 31 cc/m³ H² + CO consommé. La diminution dans la pression partielle d'entrée de l'hydrogène de 9 à 6,6 kg/cm² absolu augmente le taux de dépôt de carbone de 44 à 89 kg par 100 kg de Fe dans l'appareil de réaction par 100 heures d'opération, amenant une désagrégation très sérieuse du cata-

lyseur et nécessitant le retrait de la moitié du catalyseur de l'appareil de réaction et son remplacement quotidien par un catalyseur neuf afin de maintenir les opérations.

du changement des pressions partielles du CO² et du H² en modifiant la composition de l'alimentation et les rapports de recyclage à la même pression totale, c'est-à-dire 29,1 kg/cm² absolu.

Les expériences suivantes montrent l'effet

| ESSAI. | C | D | E |
|---|---|------|-----|
| Catalyseur — Oxyde de fer rouge activé avec 0,5-1,0 p. 100 K ² CO ² . | | | |
| Température °C..... | 343 | 343 | 343 |
| Alimentation fraîche H ² /CO..... | 1,9 | 1,7 | 1,9 |
| CO ² /CO..... | 0,27 | 0,33 | 0 |
| Rapport de recyclage..... | 0 | 2,5 | 2,8 |
| Analyse de l'alimentation totale p. 100-CO ² | 8,5 | 42 | 16 |
| CO..... | 31,0 | 13 | 12 |
| H ² | 60,0 | 24 | 27 |
| Autres (1)..... | 0,5 | 21 | 45 |
| Analyse du gaz sortant p. 100-CO ² | 38,0 | 56 | 22 |
| CO..... | 6,3 | 5 | 4 |
| H ² | 43,0 | 11 | 13 |
| Autres (1)..... | 12,7 | 28 | 61 |
| Pression partielle Kg/cm ² absolu CO ² (moyenne)..... | 6,7 | 14,4 | 5 |
| H ² (entrée)..... | 17,6 | 7,0 | 7,9 |
| Conversion p. 100 CO + H ² alimentation fraîche..... | 70 | 96 | 98 |
| Rendements cc/m ³ de CO + H ² (3)..... | | | |
| Consommé Hydrocarbures en C ⁴ +..... | 109 | 168 | 149 |
| Produits oxygénés dans la couche aqueuse (4)..... | 34 | 43 | 39 |
| Formation de carbone..... | environ 10 kg de carbone/100 kg Fe dans l'appareil de réaction/100 heures | | |
| Désagrégation du catalyseur..... | faible. | | |

(1) Azote, méthane, éthane, etc.

(3) cc/m³ CO + H² = centimètres cubes d'hydrocarbures en C⁴ par mètre cube de CO et H² consommés.

(4) Centimètres cubes d'hydrocarbures oxygénés sur la même base que les hydrocarbures en C⁴.

Etant donné que la pression partielle d'hydrogène dans la zone de réaction était de 7 kg/cm² ou davantage et qu'en outre ce catalyseur fut concrétionné dans l'hydrogène à 870° C, le rendant ainsi plus résistant à la désagrégation par le carbone, le taux de formation de carbone fut faible et le catalyseur a résisté à la désagrégation, et un essai de 800 heures fut exécuté sans désagrégation sérieuse du catalyseur.

L'effet du CO² sur les rendements d'hydrocarbures en C⁴ + et de produits oxygénés, (également en alcool éthylique équivalent au carbone dans la couche aqueuse), ressort clairement des deux séries de données. Lorsqu'on a augmenté la pression partielle CO² de 6,7 à 14,4 kg/cm² absolu en se servant d'un rapport de gaz de recyclage de 2,5 plutôt que d'opérations en une seule passe, (colonnes C et D), les rendements en hydrocarbures en C⁴ + augmentèrent de 109 à 168 cc/m³ H² + CO consommé et le ren-

dement en produits oxygénés augmenta de 34 à 43 cc/m³ de H² + CO consommé.

Une augmentation de pression partielle de CO² obtenue en augmentant la teneur en CO² du gaz d'alimentation frais avec le même recyclage, (colonnes E et D) le rapport CO²/CO de l'alimentation fraîche augmentant de 0 à 0,33 en élevant la pression partielle du CO² dans l'appareil de réaction de 5 à 14,4 kg/cm² absolu, a produit une augmentation en rendements de C⁴ de 149 à 168 cc/m³ de CO + H² consommés et les produits oxygénés de 39 à 43 cc/m³ de CO + H² consommés.

Les spécialistes au courant de cette technique pourront apporter à la présente invention de nombreuses modifications sans cependant s'écarter de son esprit.

RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse d'hydrocarbures et d'hydrocarbures oxygénés caractérisé par les

points suivants séparément ou en combinaisons :

- 1° On met en contact un mélange gazeux renfermant de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, et de l'hydrogène avec un lit fluidifié de catalyseur au fer pulvérisé dans une zone de réaction à des températures de synthèse et sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique, la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de réaction s'élevant à au moins 7 kg/cm² et celle de l'anhydride carbonique s'élevant à au moins 8,8 kg/cm², et on récupère de ladite zone de réaction un produit hydrocarbure et des hydrocarbures oxygénés ;
- 2° Le catalyseur est concrétionné dans de l'hydrogène avant son usage dans le procédé ;
- 3° Une pression totale d'au moins environ

28 kg/cm² absolu est imposée aux réactifs dans la zone de réaction ;

4° Le rapport de CO² à CO dans l'alimentation totale vers la zone de réaction est augmentée en recyclant vers la zone de réaction des parties normalement gazeuses du produit retiré ;

5° Le catalyseur est à l'oxyde de fer rouge concrétionné dans de l'hydrogène à environ 870° C ;

6° On maintient une pression partielle d'anhydride carbonique supérieure à environ kg 10,5/cm² absolu grâce à laquelle on obtient des rendements accrus de composés oxygénés.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINGUY, BLONDRELL et POYR.

s 20
i
t
r
u 25
e
n
e 30
i
n
s

N° 962.948

Société dite:

PL. unique

Standard Oil Development Company

