

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 963.693

Synthèse d'hydrocarbures.

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

Demandé le 1^{er} décembre 1947, à 15^h 1^m, à Paris.

Délivré le 19 janvier 1950. — Publié le 18 juillet 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 19 décembre 1946, au nom de M. Walter G. SCHANNANN. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la fabrication de produits synthétiques de valeur par transformation catalytique d'oxydes du carbone et d'hydrogène. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé perfectionné pour conserver l'activité et empêcher la désagrégation des catalyseurs utilisés dans la transformation catalytique de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en vue de la formation d'hydrocarbures possédant plus de un atome de carbone par molécule et de produits oxygénés, dans lequel un catalyseur finement divisé est en suspension dans les réactifs gazeux.

La production synthétique d'hydrocarbures liquides à partir de mélanges gazeux contenant des proportions variées d'oxyde de carbone et d'hydrogène est déjà connue et de nombreux catalyseurs contenant normalement un métal du groupe du fer ont été décrits, lesquels sont particulièrement actifs eu égard aux réactions, qu'ils favorisent, dans certaines conditions opératoires préférées. C'est ainsi que le cobalt sur support inerte est utilisé quand on opère sous des pressions relativement faibles (de 1 à 5 atmosphères) et de faibles températures (de 190 à 218° C environ) en vue de la fabrication d'hydrocarbures sensiblement saturés, tandis qu'à des températures plus

élevées (de 231 à 398° C environ) et des pressions plus hautes (de 5 à 25 atmosphères et plus), qui sont nécessaires à la production de produits non saturés et ramifiés d'un grand pouvoir antidétonant, les catalyseurs du type du fer conviennent mieux. Dans les deux cas, l'activité du catalyseur décroît continuellement au cours de la réaction fortement exothermique, principalement en raison du dépôt formé par les produits de transformation non volatils tels que le carbone, la paraffine, etc., sur le catalyseur.

On a proposé divers procédés pour empêcher ces changements dans les caractéristiques du catalyseur tels que l'extraction intermittente ou continue du catalyseur *in situ* au moyen de solvants appropriés, le traitement intermittent *in situ* du catalyseur au moyen d'hydrogène et/ou de vapeur d'eau à la température de transformation ou des températures supérieures ou le traitement continu par l'hydrogène du catalyseur en poudre circulant d'une manière continue de la zone de transformation à une zone de régénération appropriée et *vice versa*.

Tous ces procédés visent à l'élimination des dépôts sur le catalyseur après leur formation plutôt qu'à l'empêchement de la formation de ces dépôts eux-mêmes. En outre, ces procédés ne sont efficaces que dans

la mesure où la désactivation du catalyseur est due au dépôt d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé tels que la paraffine solide. Mais la désactivation des catalyseurs au fer apparaît comme étant provoquée dans une mesure importante par le dépôt de carbone fixe ou de matière analogue à du coke formés par la dissociation et le craquage de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures instables qui se produit aux températures et aux pressions plus élevées inhérentes à l'emploi des catalyseurs à base de fer. Les dépôts de ce type ne peuvent efficacement être enlevés ou empêchés par les procédés connus de réactivation.

Si on les laisse s'accumuler en trop grande quantité, ces dépôts de carbone ou de coke nuisent également aux caractéristiques du catalyseur qui déterminent son utilité comme solide fluidifiable dans les procédés employant la technique dite des solides fluidifiés dans laquelle les réactifs sont mis en contact avec un lit dense et turbulent de catalyseur finement divisé fluidifié par les réactifs gazeux et les produits de la réaction. Plus particulièrement, on a trouvé que les dépôts de carbone ou de coke provoquent une désagrégation rapide des particules de catalyseur ce qui conduit à une expansion indésirable du lit fluidifié et finalement exige le remplacement complet du catalyseur en raison des difficultés de fluidification. Le catalyseur brisé de cette façon doit être remis sous forme de particules fluidifiables, ou il est perdu pour un emploi ultérieur.

L'invention se rapporte à un procédé perfectionné permettant d'empêcher ou de diminuer d'une manière importante le dépôt de carbone ou de matière semblable à du coke sur les catalyseurs, particulièrement les catalyseurs au fer, employés dans la synthèse des hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Le but principal de l'invention est par conséquent de fournir un procédé perfectionné de transformation d'oxyde de carbone et d'hydrogène, en présence d'un catalyseur, en hydrocarbures normalement liquides et autres produits de valeur.

Un autre but de l'invention est de fournir un moyen perfectionné pour empêcher ou réduire d'une manière notable le dépôt de

carbone ou de coke sur les catalyseurs utilisés dans la transformation catalytique de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en produits synthétiques de valeur.

Un but plus particulier de l'invention est de fournir un moyen perfectionné pour empêcher ou réduire d'une manière notable les dépôts de carbone ou de matière semblable à du coke sur le catalyseur et la désagrégation qui en résulte des catalyseurs finement divisés et en particulier les catalyseurs à base de fer utilisés dans la synthèse catalytique des hydrocarbures à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène avec emploi de la technique des solides fluidifiés ou des suspensions gaz-catalyseur d'un type analogue.

D'autres buts et avantages apparaîtront par la suite.

La demanderesse a découvert que lorsqu'on emploie les catalyseurs au fer dans une opération à lit fixe comportant le passage d'un gaz de synthèse de charge dans des tubes de catalyseurs entourés d'un milieu réfrigérant convenable, le carbone se dépose principalement sur les couches de catalyseur qui sont les premières en contact avec le gaz de charge. Les mesures de températures ont indiqué que la mesure dans laquelle la réaction de synthèse se produit sur ces couches de catalyseur qui sont les premières en contact avec le gaz est beaucoup plus grande que la proportion de ces couches de catalyseur par rapport à la hauteur totale de la colonne de catalyseur entrant en contact avec le gaz de synthèse. C'est ainsi qu'environ 80 à 90 % de la quantité totale du gaz de synthèse transformé en un seul passage peuvent être transformés sur les premiers 5 à 10 % de la colonne de catalyseur en contact. Il en résulte qu'il se dégage de grandes quantités de chaleur dans une zone relativement limitée. La surface de transfert de chaleur pour un dégagement à peu près de la même quantité totale de chaleur répartie sur toute la colonne de catalyseur doit devenir insuffisante dans la partie du catalyseur mise en contact au début, ce qui entraîne des surchauffes et une carbonisation excessive dans cette partie.

Théoriquement, les conditions doivent être plus favorables quand on emploie la technique des solides fluidifiés. Dans ce type de

fonctionnement, le gaz de synthèse est envoyé en direction ascendante à travers une suspension dense de catalyseur finement divisé au sein des gaz en réaction et des produits à l'état de vapeur, et cette suspension dense est maintenue dans un état fortement turbulent en utilisant des vitesses appropriées de gaz, ressemble à un liquide en ébullition quant à son aspect, ses caractéristiques de transfert de chaleur, et ses hauteurs de chute hydrostatique et dynamique. La chaleur dégagée est habituellement absorbée par des éléments d'échange de chaleur placés en contact direct avec la masse turbulente de catalyseur. Le libre mouvement des particules de catalyseur permet une répartition rapide et uniforme de la chaleur dégagée dans tout le lit de catalyseur. Il en résulte que les caractéristiques de transfert de chaleur inhérentes aux lits de solides fluidifiés de ce type sont très supérieures à celles des lits fixes.

Toutefois, en dépit de cette amélioration importante en regard au transfert de la chaleur, on a observé, même dans les opérations à lits fluidifiés, une carbonisation sévère et une désagrégation des catalyseurs au fer. L'amélioration des caractéristiques de transfert de chaleur est apparemment insuffisante pour compenser l'augmentation de réactivité du catalyseur qui résulte probablement de la plus grande surface du catalyseur plus finement divisé utilisé dans la technique des solides fluidifiés par rapport aux opérations à lit fixe.

Les expériences effectuées pour obtenir des renseignements sur les causes de la formation de carbone dans les opérations à lit fluidifié ont montré que même aux vitesses spatiales les plus élevées (c'est-à-dire les volumes de gaz de synthèse envoyés dans la chambre de réaction par volume de lit de catalyseur et par heure) il se transforme environ 70 à 80 % du $\text{CO} + \text{H}_2$ de charge et que la diminution de la vitesse spatiale de 1/10 par exemple, toutes choses égales d'ailleurs, n'augmente la transformation que d'environ 1/4 à 1/5, à environ 95-98 %. Il s'ensuit qu'environ 90 % de la transformation totale de 95-98 % qu'il est possible d'obtenir aux faibles vitesses spatiales, s'obtient à des vitesses spatiales environ dix fois plus grandes. Par conséquent 90 % environ

de la transformation totale qu'il est possible d'obtenir à la faible vitesse spatiale se produira et une quantité correspondante de chaleur sera dégagée dans le premier dixième du volume du catalyseur entrant en contact dans lequel, considéré en lui-même, la vitesse spatiale sera dix fois plus grande puisque le débit absolu du gaz est constant et que le volume du catalyseur considéré est seulement le dixième du total.

En d'autres termes, si l'on essaie d'opérer une transformation sensiblement complète de $\text{CO} + \text{H}_2$ dans une seule chambre de réaction du type « à fluide », on impose à la zone inférieure du catalyseur qui entre tout d'abord en contact une charge calorifique très élevée comme dans les opérations à lit fixe, avec cette différence que la dissipation de la chaleur est fortement améliorée en raison du transfert supérieur de chaleur inhérent aux lits de solides fluidifiés. Cette amélioration de la dissipation de la chaleur peut être suffisante pour compenser un dégagement de chaleur de l'ordre d'environ 178.000 grandes calories par mètre cube de catalyseur et par heure et pour établir une uniformité pratique de température dans tout le lit fluidifié dans lequel il n'existe que de petites différences entre les vitesses de dégagement de chaleur à la base et au sommet, comme dans le cas, par exemple, de la régénération par oxydation des catalyseurs usés désactivés par les dépôts de carbone. Mais il se produit des différences d'un autre ordre de grandeur dans les vitesses de dégagement de chaleur au cours de la synthèse des hydrocarbures qui comporte des dégagements de chaleur de l'ordre de 8.900.000 kg/cal. par mètre cube de catalyseur et par heure à la base et un dégagement insignifiant au sommet du lit de catalyseur. Il apparaît que cette différence de grandeur ne peut être compensée par le meilleur transfert de la chaleur que comporte les lits fluidifiés, non plus que par quelque autre perfectionnement concevable des caractéristiques de transfert de chaleur.

Tenant compte des considérations ci-dessus, on a abordé le problème d'un autre sens en envisageant un réglage du degré élevé d'activité ou de dégagement de chaleur normalement obtenu dans la partie du cataly-

seur voisine de l'arrivée des gaz de charge dans un lit de catalyseur dense, finidifié. On a trouvé que la chaleur dégagée immédiatement au premier contact entre les gaz de charge concentrés et le catalyseur finement divisé peut être facilement réglée dans les limites désirables par réglage de la densité apparente de la suspension de catalyseur finement divisé entrant en contact en premier avec le gaz de charge concentré.

En d'autres termes, le gaz de charge concentré très actif entre d'abord en contact avec une phase de catalyseur relativement étendue. La quantité de catalyseur admise dans ladite phase étendue ainsi que la température et les dimensions particulières du catalyseur sont réglées de telle sorte que l'on obtient le degré de transformation désiré et réglé avec un dégagement réglé de chaleur sur un parcours étendu qui peut être facilement réglé pour permettre une dissipation efficace de chaleur par les moyens habituels d'échange de chaleur et éviter les surchauffes et une carbonisation excessive du catalyseur.

La réaction en phase diluée est de préférence effectuée en plusieurs stades successifs qui peuvent être réglés indépendamment par rapport à l'alimentation en catalyseur, à la densité du lit et à la température de la réaction jusqu'à ce que la transformation ait atteint, par exemple, de 50 à 80 %, point à partir duquel la poursuite de la transformation exige un contact beaucoup plus intensif entre les réactifs et le catalyseur. A ce moment, les réactifs sont mis en contact avec une phase de catalyseur de forte densité dans des conditions de température et de débit gazeux permettant une transformation complète avec une vitesse moyenne de dégagement de chaleur relativement faible. L'emploi d'une ou de plusieurs zones de transformation en phase étendue suivies d'une zone d'achèvement de transformation en phase dense de la manière indiquée ci-dessus fournit un moyen commode de réglage de la réactivité avec un dégagement de chaleur tel que les particules de catalyseur ne subissent pas de surchauffe et de carbonisation, non plus que de désagrégation, en dépit d'une transformation finale des gaz réagissant pratiquement complète.

Dans le type préféré d'opération, les gaz réagissant sont envoyés en direction ascendante et en série dans deux ou plusieurs chambres de réaction munies des moyens classiques de dissipation de la chaleur en vue de l'élimination de la chaleur dégagée dans lesdites chambres, et ceci pour une vitesse superficielle des gaz propre à établir des phases de catalyseur relativement étendues pour les dimensions particulières utilisées et à transporter le catalyseur entraîné dans lesdits gaz en un courant ascendant dans les chambres de réaction successives, puis dans la chambre de réaction finale à phase dense, à partir de laquelle le catalyseur est remis en circuit en des courants réglés à la chambre de réaction de départ à phase étendue et, si on le désire, dans toute chambre de réaction subséquente à phase étendue. Le produit gazeux peut être remis en circuit à l'un quelconque des divers stades de manière à régler les vitesses désirées et/ou les pressions partielles des constituants des phases gazeuses présentes dans les chambres de réaction.

Bien qu'on bénéficie des avantages de la présente invention quand on emploie un catalyseur de synthèse quelconque ayant tendance à être recouvert de dépôts de carbone ou de matière semblable à du coke au cours de la réaction de synthèse, les catalyseurs préférés sont les catalyseurs au fer très actifs et sélectifs tels que le fer obtenu à partir des oxydes ou des sulfures de fer naturels ou artificiels et activés au moyen de petites quantités d'activateurs tels que des oxydes ou des halogénures alcalins, particulièrement le chlorure de potassium ou le fluorure de potassium.

D'une manière générale, des vitesses superficielles des gaz allant de 0,30 à 6 m par seconde et des dimensions particulières variant entre 5 et 150 microns conviennent pour établir des densités de la phase étendue désirée de 8 à 160 kg par mètre cube à des vitesses spatiales de 2.000 à 20.000 volumes par volume de catalyseur et par heure de CO+H² frais. La phase dense présente dans la chambre de réaction fonctionne de préférence à de faibles vitesses gazeuses d'environ 0,03 à 0,9 m par seconde pour obtenir des densités de lit d'environ 320 à 2.400 kg par

mètre cube à des vitesses spatiales réduites inférieures à 5.000 volumes par volume de catalyseur et par heure de $\text{CO} + \text{H}^2$ frais. Les différences désirées dans les vitesses gazeuses superficielles dans chacune des 5 chambres de réaction peuvent être établies au moyen d'un choix approprié des diamètres des chambres combiné avec des rapports de remise en circuit des gaz judicieux.

10 Il peut être bon de remettre en circulation aux chambres de réaction en phase étendue seulement les particules de dimensions comprises entre d'étroites limites. On peut, dans ce but, effectuer une classification des parti- 15 cules dans la chambre de réaction à phase dense, par exemple en y mettant un garnissage non fluidifiable et en faisant recirculer le catalyseur à partir d'une section garnie de ladite chambre contenant les particules 20 des dimensions désirées. On peut maintenir dans les chambres de réaction à phase étendue une proportion notable de fines de catalyseur par remise en circuit dans ces chambres des fines séparées en tête de la phase 25 dense au moyen de séparateurs ordinaires gaz-solides.

Un réglage supplémentaire des vitesses de transformation et de dégagement de chaleur dans chacune des zones de réaction peut être 30 effectué par un ajustement judicieux de la température de la réaction dans chacun des stades. C'est ainsi que les températures de réaction dans chacune des zones de réaction peuvent varier entre 260 et 343° C environ 35 dans la zone initiale et 287 et 370° C dans une zone suivante en phase étendue jusqu'à 315 et 425° C dans la zone finale à phase dense.

Il peut également être bon de fournir cer- 40 taines proportions des gaz de charge frais totaux à une ou plusieurs des chambres de réaction disposées après la chambre de réaction du premier contact gaz-catalyseur de manière à donner un autre moyen indépen- 45 dant de régler la température de la réaction, le degré de transformation et/ou le débit dans chacun des stades.

Voici maintenant une description plus détaillée de l'invention pour laquelle on se 50 reportera au dessin ci-joint qui représente un système de réalisation préféré de l'invention.

Ledit système consiste essentiellement en trois zones de transformation superposées ou 55 chambres de réaction 10, 30 et 50 dont on va expliquer le fonctionnement et la manière dont elles coopèrent en prenant comme exemple la transformation de $\text{CO} + \text{H}^2$ au contact d'un catalyseur au fer à des tempé- 60 ratures comprises entre 200 et 400° C environ et sous des pressions manométriques de 7 à 70 kg/cm². Il est toutefois bien entendu que ce système est facilement adaptable à d'autres conditions de transformation, de 65 température, de pression et de composition du catalyseur.

En marche, le gaz de synthèse frais formé de $\text{CO} + \text{H}^2$ dans les proportions désirées, par exemple de 1 à 1,8, est fourni par les 70 tuyaux 1 et 3 à la partie inférieure conique 5 de la chambre de réaction 10 et entre dans la partie principale cylindrique de la chambre 10 en passant par un organe percé de trous, une grille 7 par exemple, en vue d'en 75 assurer la répartition. Le gaz de synthèse frais peut être préchauffé à toute température désirée, par exemple de 37 à 343° C, particulièrement pendant la période de mise en route.

On fournit le catalyseur au fer finement 80 divisé à des dimensions particulières fluidifiables, de préférence comprises entre 5 et 125 microns provenant de la chambre de réaction 50 au tuyau 1 par tout moyen classique tel que colonne de charge 12 ventilée 85 grâce à un ou plusieurs robinets 14 pour faciliter l'écoulement des solides. Une vanne de réglage 16 disposée dans la colonne de charge 12 permet un réglage judicieux de l'alimentation de la chambre de réaction 10 90 en catalyseur. Les pressions combinées gazeuse et pseudo-hydrostatique existant au-dessus de la vanne 16 doivent être au moins suffisantes pour dépasser la pression gazeuse existant dans le tuyau 1 qui peut être 95 comprise entre 7 et 70 kg/cm² et est de préférence maintenue entre 14 et 42 kg/cm².

Le catalyseur entrant dans le tuyau 1 est en suspension dans le gaz d'alimentation et 100 entre avec ce dernier dans la chambre de réaction 10 par la grille 7. La vitesse superficielle des gaz dans ladite chambre de réaction 10 et le débit du catalyseur dans la

vanne 16 sont réglés de telle sorte qu'il se forme dans ladite chambre 10 une suspension étendue de catalyseur dans le gaz d'une densité apparente de 8 à 80 kg par mètre cube. Convientement généralement dans ce but des vitesses gazeuses superficielles de 0,9 à 6 mètres par seconde et des débits de catalyseur d'environ 1,6 à 48 kg par mètre cube de gaz de charge totale fournis à la chambre de réaction de manière à établir une vitesse spatiale d'environ 4.000 à 15.000 volumes par volume de catalyseur et par heure de CO+H² frais. Dans ces conditions, il s'établit une turbulence et un glissement limités des particules de catalyseur relativement au mouvement du gaz suffisants pour permettre un transfert efficace de la chaleur aux surfaces de refroidissement 18 sans gêner le transport final complet du catalyseur au sommet par le tuyau 20 dans la chambre de réaction 30.

Il résulte de la valeur relativement faible du rapport catalyseur/gaz à l'intérieur de la chambre de réaction 10 que le taux de transformation dans ladite chambre 10 reste à un niveau assez bas, par exemple de 25 à 45 % des gaz de charge CO+H² frais. La chaleur dégagée est de même comparativement faible et se monte à 145.780-2.674.000 kg/cal. par mètre cube de suspension et par heure. Des quantités de chaleur de cet ordre peuvent être facilement dissipées par le moyen classique de refroidissement 18 de manière à maintenir une température convenable de réaction de l'ordre de 260 à 342° C dans la chambre de réaction 10.

Un mélange du produit en vapeurs et de gaz de charge n'ayant pas réagi véhiculant le catalyseur en suspension quitte la chambre de réaction 10 au sommet par le tuyau 20 et entre dans la chambre de réaction 30 par sa partie inférieure conique 22 et la grille 24, sensiblement à la température de la chambre de réaction 10. La chambre de réaction 30 fonctionne de préférence dans des conditions permettant un taux de transformation et un dégagement de chaleur semblables à ceux rencontrés dans la chambre de réaction 10, à une vitesse spatiale comprise dans les limites approximatives indiquées pour ladite chambre 10. Pour parvenir

à ce résultat, on doit fournir des moyens de compenser la réactivité réduite du gaz de charge dont une partie a réagi. Dans ce but, la densité de la phase peut être augmentée de 32 à 240 kg par mètre cube, soit en diminuant la vitesse superficielle du gaz à environ 0,3 à 4,5 mètres par seconde, soit en fournissant une quantité supplémentaire de catalyseur venant de la chambre de réaction à phase dense 50 au moyen de la colonne de charge 32 ventilée au moyen de un ou de plusieurs robinets 34 et munie d'une vanne de réglage 36, d'une manière similaire à celle employée pour la colonne de charge 12, ou par une combinaison de ces moyens. Au lieu d'augmenter la densité du lit, ou en plus de ce moyen, on peut élever légèrement la température de la réaction, par exemple à 288-342° C par un fonctionnement judicieux du moyen de refroidissement 28 de manière à élever l'activité sensiblement à la valeur que l'on rencontre dans la chambre de réaction 10 et/ou en admettant une quantité réglée de gaz de synthèse frais fortement réactifs par les tuyaux 21 et 23.

Il est naturellement bien entendu que le fonctionnement des chambres de réaction 10 et 30 à des niveaux similaires de transformation n'est souhaitable que pour des considérations d'économie de construction et n'est pas limité à ce genre d'opération. C'est ainsi que la présente invention couvre également l'emploi d'une seule zone de réaction à phase étendue de dimensions appropriées, ou plus de deux zones de ce genre, du moment que le but essentiel de l'invention est atteint, c'est-à-dire la réalisation de la majeure partie de la transformation dans des conditions de dégagement de chaleur réglées, ladite chaleur pouvant être efficacement dissipée par des moyens de transfert de chaleur techniquement réalisables. On doit également noter que les vitesses superficielles des gaz et les densités des lits, et donc le taux de transformation, dans chacune des chambres de réaction 10 et 30, peuvent être réglés d'une manière indépendante par un fonctionnement convenable des tuyaux d'alimentation en catalyseur 12 et 32 conjointement avec les tuyaux de remise en circuit des gaz 38, 39 et 40, par lesquels on peut fournir un gaz de remise en circuit chaud ou froid

aux chambres de réaction 10 et 30, suivant tout rapport désiré.

Un mélange des produits de la réaction et du gaz de charge transformé dans la proportion de, par exemple, 50 à 90 % et portant en suspension le catalyseur, quitte la chambre de réaction 30 au sommet par le tuyau 42 et peut entrer dans la chambre de réaction 50 à phase dense, directement et sensiblement à la température de la chambre de réaction 30, par la partie conique 44 et la grille 46. La chambre de réaction 50 doit avoir un diamètre sensiblement plus grand que les chambres 10 et 30 de manière à obtenir la diminution désirée de la vitesse superficielle des gaz jusqu'à environ 0,08 à 0,9 mètre par seconde et la densité désirée du lit de catalyseur d'environ 400 à 1.600 kg par mètre cube qui sont nécessaires pour obtenir une transformation sensiblement complète eu égard à la réactivité du gaz qui est alors considérablement réduite. Comme il ne se produit qu'une transformation de 10 à 50 % dans la chambre de réaction 50, on se rendra compte facilement que la chaleur dégagée dépasse rarement 2.674.000 cal. par mètre cube de catalyseur et par heure à une vitesse spatiale inférieure à environ 5.000 volumes par volume de catalyseur et par heure de $\text{CO} + \text{H}_2$ n'ayant pas réagi. Des quantités de chaleur de cet ordre peuvent être facilement dissipées par le dispositif de refroidissement classique 48, particulièrement en raison des excellentes caractéristiques de transfert de chaleur de la phase de catalyseur dense turbulente et réellement fluidifiée présente dans la chambre de réaction 50. Si on le désire, on peut maintenir la température de la chambre de réaction 50 à un niveau un peu plus élevé, par exemple de 342 à 400° C pour accélérer la transformation complète en réglant le dispositif d'évacuation 48 de la chaleur et/ou en ajoutant du gaz de synthèse frais par le tuyau 48.

Le catalyseur provenant de la chambre de réaction 50 est fourni sous la pression pseudo-hydrostatique de la phase dense de catalyseur présente dans la chambre de réaction 50 par les tuyaux 12 et/ou 32 aux chambres de réaction 10 et/ou 30, respectivement, comme indiqué ci-dessus. Les pro-

duits gazeux de la réaction et les gaz de queue véhiculant de petites quantités de fines de catalyseur quittent le niveau L_{50} de la phase dense au sommet et sont envoyés dans un séparateur ordinaire gaz-solides, par exemple un séparateur cyclone 58. Les fines de catalyseur séparées peuvent être renvoyées par le tuyau 60 au lit de catalyseur de la chambre 50. Les produits de la réaction et les gaz de queue, à peu près exempts de catalyseur en suspension, quittent le système par le tuyau 62 pour être envoyés dans une installation classique (non représentée) en vue de recueillir le produit à partir de laquelle lesdits gaz de queue peuvent être remis en circuit au tuyau 38. Un tuyau de dérivation 64 peut être employé pour fournir le gaz chaud de remise en circuit audit tuyau 38.

Comme on l'a précédemment indiqué, il peut être désirable de faire circuler par les tuyaux 12 et/ou 32 une masse de catalyseur contenant des proportions notables de particules de catalyseur de petites dimensions. Dans ce but, on peut dériver les fines de catalyseur séparées du tuyau de retour 60 et les envoyer par les tuyaux 61 et/ou 63 aux tuyaux de remise en circuit du catalyseur 12 et/ou 32. On peut aussi utiliser un garnissage 66 non fluidifiable d'anneaux de Raschig ou corps similaires dont on sait qu'ils réalisent une classification satisfaisante des particules fluidifiées suivant leurs dimensions. Dans ce dernier cas, le catalyseur remis en circuit est évacué des interstices du garnissage ou de l'espace situé au-dessus du garnissage.

Bien qu'on ait montré les chambres de réaction 10 et 30 munies respectivement de serpentins de refroidissement 18 et 28, il est bien entendu que la suspension de catalyseur de ces chambres peut être maintenue dans plusieurs tubes allongés de diamètre relativement faible entourés par un milieu refroidissant dans une disposition semblable à celle d'un échangeur ordinaire de chaleur. La chambre de réaction 50 peut être construite d'une manière analogue si on le désire.

Dans les conditions ci-dessus établies dans la description précédente de l'invention, la synthèse des hydrocarbures au moyen de catalyseurs d'une grande activité et sélecti-

vité en produits liquides, mais qui présentent
 normalement une forte tendance à la carbo-
 nisation, comme par exemple au moyen de
 catalyseurs au fer obtenus par réduction
 convenable d'une composition contenant
 environ 95,4 parties en poids de Fe_2O_3 ,
 2,6 parties en poids de Al_2O_3 , 2 parties en
 poids de K_2O , et 1,4 partie en poids de SiO_2 ,
 peut être effectuée d'une manière tout à
 fait continue dans des conditions opérato-
 ires constantes pendant plusieurs centaines
 d'heures avec des rendements élevés en pro-
 duits liquides approchant de ou dépassant
 200 cc de CH_4 + hydrocarbures par mètre
 cube de $CO + H_2$ transformés, sans carboni-
 sation ni désagrégation appréciables du cata-
 lyseur, lesquelles entraîneraient une expan-
 sion du lit de catalyseur, des pertes de cata-
 lyseur et des difficultés dans le processus de
 réglage. D'autre part, quand on emploie le
 même catalyseur dans une opération ordi-
 naire fluide, à phase dense, dans des condi-
 tions réactionnelles comparables par ailleurs
 de manière à obtenir des rendements simi-
 laires, on constate les changements suivants,
 au bout de cent heures de fonctionnement.
 La teneur en carbone passe de sensiblement
 zéro à plus de 30 % en poids du fer, ce qui
 équivaut à environ 0,8 à 1 % de l'oxyde de
 carbone ayant réagi. La proportion de fines
 de catalyseur de dimensions comprises entre
 0 et 20 microns augmente d'environ 350 %,
 ce qui entraîne une augmentation du volume
 du lit de catalyseur d'environ 250 % et une
 diminution de la densité dudit lit d'environ
 900 à 224 kg par mètre cube. Ces change-
 ments nécessitent un remplacement rapide
 du catalyseur et un réglage constant des con-
 ditions opératoires.
 Le système représenté sur les dessins est
 susceptible de diverses variantes. Le réglage
 de la température effectué par les dispositifs
 de refroidissement 18, 23 et 48 peut être aidé
 par un refroidissement du catalyseur mis en
 circulation par les tuyaux 12 et/ou 32 à
 toute température désirée inférieure à la
 température de la réaction, de toute manière
 connue en soi, par exemple en disposant un
 réfrigérant dans le chemin du catalyseur ou
 en injectant un liquide réfrigérant dans les
 tuyaux 12 et/ou 32 qui se vaporise à la tem-
 pérature du catalyseur. On peut remplacer

les colonnes de charge 12 et/ou 32 par
 d'autres moyens classiques de transport des
 solides fluidifiés tels que des trémies de
 charge sous pression, des transporteurs méca-
 niques, etc. Du catalyseur de complément
 fraîchement fabriqué peut être fourni par
 le tuyau 59 d'une manière intermittente ou
 continue. On peut disposer de une ou de plus
 de deux chambres de réaction en phase étan-
 due et les dimensions de ces chambres peu-
 vent être modifiées suivant les considérations
 de construction et d'économie de fonction-
 nement.

D'autres variantes entrant dans le cadre
 de l'invention pourront apparaître aux spé-
 cialistes.

Bien que la description précédente et les
 opérations données à titre d'exemple aient
 servi à illustrer des applications particu-
 lières de la présente invention et leurs
 résultats, celles-ci sont susceptibles d'autres
 variantes.

RÉSUMÉ.

Procédé de transformation d'oxyde de car-
 bone et d'hydrogène en produits synthé-
 tiques de valeur en présence d'un catalyseur
 de synthèse finement divisé dans des condi-
 tions de transformation conduisant à la for-
 mation de carbone, ledit procédé étant remar-
 quable notamment par les caractéristiques
 suivantes, considérées séparément ou en
 combinaisons :

a. On met en contact l'oxyde de carbone
 et l'hydrogène dans les proportions conve-
 nant à la synthèse dans une zone de trans-
 formation avec une suspension dudit cataly-
 seur finement divisé dans un gaz, on règle
 la quantité de catalyseur contenu dans ladite
 suspension à une concentration suffisamment
 basse pour permettre la transformation et le
 dégagement de chaleur qui en résulte à une
 vitesse sensiblement uniforme sur un par-
 cours prolongé de contact entre les gaz en
 réaction et le catalyseur, on évacue l'oxyde
 de carbone et l'hydrogène n'ayant pas réagi
 de ladite zone de transformation et on met
 en contact lesdits gaz évacués avec une masse
 fluidifiée dense et turbulente de catalyseur
 finement divisé dans des conditions permet-
 tant d'achever à peu près complètement la
 transformation ;

- b. L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont envoyés en direction ascendante dans ladite zone de transformation à une vitesse suffisante pour que des quantités importantes du catalyseur présent dans ladite zone de transformation restent en suspension dans lesdits gaz évacués ;
- c. Le catalyseur ainsi mis en suspension est fourni à ladite masse catalysante ;
- d. Ladite concentration est réglée par circulation d'une quantité déterminée de catalyseur provenant de ladite masse dans ladite zone de transformation ;
- e. La zone de transformation comprend au moins deux étages séparés disposés en série ;
- f. Le degré de transformation dans ladite zone de transformation ne dépasse pas 90 % ;
- g. La première zone de mise en contact des gaz de charge contient une suspension en phase étendue de catalyseur obtenue par réglage de la vitesse superficielle desdits gaz, on enlève la chaleur dégagée dans ladite zone, on évacue un mélange des produits obtenus en vapeur, des gaz n'ayant pas réagi et du catalyseur en suspension de ladite zone de transformation, lesdits gaz n'ayant pas réagi sont envoyés en direction ascendante dans une masse dense et turbulente, fluidifiée, de catalyseur de synthèse finement divisé de manière à obtenir une transformation sensiblement complète desdits gaz n'ayant pas réagi, on évacue les matières volatiles en tête de ladite masse et on renvoie le catalyseur finement divisé provenant de ladite masse dans ladite zone de transformation ;
- h. Les vapeurs et le catalyseur en suspen-

sion évacués de ladite zone de transformation ainsi que le gaz n'ayant pas réagi sont envoyés dans ladite masse ;

i. Les matières volatiles extraites de ladite masse sont remises en circuit dans ladite zone de transformation ;

j. Ladite zone de transformation comprend au moins deux étages séparés disposés en série et une échelle positive de température est maintenue dans lesdits étages et ladite masse dans la direction du flux gazeux ;

k. Ladite masse est classée par dimensions particulières et ledit catalyseur mis en circulation est essentiellement formé de particules de la dimension désirée ;

l. On fournit au moins en un point du parcours desdits gaz ascendants soumis à la transformation, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène frais ;

m. Ledit catalyseur est un catalyseur au fer ;

n. Ledit catalyseur possède une grande activité et une grande sélectivité pour ce qui est de la formation de produits liquides ;

o. La suspension de catalyseur dans la zone de transformation est maintenue dans plusieurs zones allongées de diamètre relativement petit soumis à un échange de chaleur avec un milieu réfrigérant maintenu à l'extérieur desdites zones allongées.

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.
 Par procuration :
 SIMONNET, BIRTY, BLENDELL et POINT.

