

3713

Procédé de synthèse d'hydrocarbures et de composés oxygénés d'hydrocarbures.
Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 2 juillet 1948, à 14^h 17^m, à Paris.

Délivré le 3 mai 1950. — Publié le 1^{er} décembre 1950.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 5 août 1947, aux noms de
MM. Simpson D. SUMERFORD et Fred J. BUCHMANN. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé catalytique de réduction des oxydes du carbone en présence d'hydrogène donnant lieu à la formation d'hydrocarbures et de composés oxygénés d'hydrocarbures. L'invention se rapporte en particulier, à la mise en œuvre de la synthèse précédente en présence d'un lit fluidifié de catalyseur en poudre à base de fer dans des conditions telles qu'on obtient de bons rendements des produits désirés en même temps qu'une diminution sensible de la désagrégation et de la fragmentation du catalyseur en poudre à base de fer, sous forme de lit fluidifié.

On a actuellement effectué de nombreuses recherches en matière de synthèse des hydrocarbures au moyen de la technique des catalyseurs fluides. Le catalyseur est du fer contenant des activateurs en quantité voulue tels que K_2O , KF , et autres. La réaction entre l'hydrogène et les oxydes de carbone entraîne la désagrégation ou la fragmentation du catalyseur en raison du dépôt sur ce catalyseur de carbone sous une forme quelconque. Le fer en poudre ne doit pas contenir une quantité prépondérante de particules fines de catalyseur, et en fait, pas plus de 20% environ de particules d'une dimension comprise entre 0 et 20 microns, en raison de ce qu'une plus grande quantité de fines que celle indiquée empêche le catalyseur d'être fluidifié dans de bonnes conditions. On voit ainsi que la désagrégation physique du catalyseur est tout à fait préjudiciable.

En bref, la présente invention comprend des perfectionnements ayant pour effet de retarder le dépôt de matières carbonées sur le catalyseur et conséquemment de retarder sa désagrégation physique, et consistant en premier lieu, en un pré-traitement du catalyseur dans la zone de réaction (ou à l'extérieur de ladite zone) au moyen d'un gaz de charge contenant des quan-

tités relativement grandes d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone, puis en une diminution du rapport hydrogène/oxyde de carbone quand le catalyseur a acquis de la résistance à la fragmentation. Au cours du conditionnement préalable du catalyseur au moyen d'un gaz de synthèse contenant un rapport relativement élevé d'hydrogène/oxyde de carbone, même quand on opère en veillant aux conditions de synthèse en ce qui concerne la température, la pression et la durée de contact, les rendements sont relativement faibles; mais après ledit traitement de préconditionnement du catalyseur, les rendements en matières désirées telles que des hydrocarbures et des composés oxygénés des hydrocarbures normalement liquides, augmentent jusqu'à un niveau satisfaisant, en réduisant le rapport hydrogène/oxyde de carbone dans le gaz de synthèse. Au cours de la période de préconditionnement, on maintient une pression partielle d'hydrogène élevée dans la zone de réaction, et on diminue cette pression en abaissant le rapport hydrogène/oxyde de carbone dans la charge fraîche de manière à obtenir des rendements élevés, après l'achèvement de la période de préconditionnement.

Le but principal de la présente invention est donc d'opérer la synthèse d'hydrocarbures par un procédé employant la technique du catalyseur fluide dans des conditions telles que l'on empêche la fragmentation du catalyseur.

D'autres buts de l'invention apparaîtront par la suite.

Avant de procéder à la description détaillée des divers modes opératoires effectués conformément à la présente invention, il est bon de définir les expressions employées dans ladite description.

Tout d'abord on entend par « technique du catalyseur fluide » le genre d'opération dans

lequel on envoie en courant ascendant dans la zone de catalyse une masse à l'état de gaz contenant la matière catalysante en poudre, sous une vitesse telle que ledit catalyseur en poudre soit maintenu en état de suspension dense et en ébullition.

L'expression de « gaz de synthèse » se rapporte à un gaz de charge frais fourni à la zone de réaction et dont les constituants les plus importants sont l'hydrogène et l'oxyde de carbone bien qu'il puisse contenir de petites quantités d'hydrocarbures normalement gazeux, un peu d'eau et même de l'azote. Dans le procédé en question, le gaz ne doit contenir qu'une faible quantité d'anhydride carbonique, de préférence 2% ou moins.

La figure unique du dessin annexé représente, sous forme schématique, une variante préférée de l'appareil convenant à la mise en œuvre de la présente invention.

Au dessin 1 représente une chambre de réaction munie d'une grille ou lamis G et contenant une masse de catalyseur C de fer en poudre sous forme de lit fluidifié. Le gaz de synthèse entre dans le système par la conduite 2 et il est déchargé au fond de la chambre de réaction 1 d'où il part en direction ascendante à une vitesse superficielle suffisamment faible pour former la masse fluidifiée dense dont on a parlé. Cette masse ou lit fluidifié possède un niveau supérieur de phase dense en un point L qui dépend de la vitesse superficielle du gaz et du poids vrai ou de la quantité de catalyseur présent dans la chambre de réaction. Il existe de préférence une distance notable entre le niveau supérieur L de la phase dense et le sommet de la chambre de réaction où se trouve une phase plus diluée du catalyseur et qui a pour effet d'agir comme espace de séparation du catalyseur, le but étant, dans la mise en œuvre d'un tel procédé, de séparer la masse principale du catalyseur provenant de la chambre de réaction avant que les produits ou vapeurs bruts de la réaction ne sortent de ladite chambre. Pour assurer une séparation plus complète du catalyseur et des vapeurs s'échappant de la chambre de réaction, il est bon de disposer au sommet de la chambre de réaction plusieurs dispositifs 4 de séparation des solides, qui peuvent être, par exemple, des séparateurs centrifuges à travers lesquels les vapeurs ou gaz sont refoulés pour séparer de nouvelles quantités de catalyseur entraîné et les retourner par des tubes plongeurs au niveau de la phase dense. Les vapeurs du produit sont alors évacuées par la conduite 5, déchargées habituellement dans un réfrigérateur 6 où elles se refroidissent au-dessous de la température de condensation de l'eau,

et enfin évacuées par la conduite 7 et déchargées dans un appareil 8 où sont recueillis et purifiés les produits désirés tels que l'essence, le gas oil, divers composés oxygénés, et autres, peuvent être soumis à la distillation fractionnée et recueillis conformément aux procédés connus. On doit naturellement noter que le procédé aboutit à la production d'eau et de composés oxygénés solubles dans l'eau. Il existe d'autres composés oxygénés qui sont solubles dans l'huile ou associés avec elle, mais la récupération de ces hydrocarbures oxygénés peut être réalisée par les moyens connus et comme les présents perfectionnements n'ont pas trait à cette opération, il n'est pas nécessaire de décrire en détail la récupération de ces produits.

Revenant à l'appareil 8, une partie au moins des gaz non condensés est remise en circuit par la conduite 9, dans la conduite 2, en vue d'un nouvel emploi dans le procédé. En d'autres termes, les gaz présents dans la conduite 9 peuvent, et c'est habituellement le cas, contenir une certaine quantité d'hydrogène et d'oxyde de carbone non transformés. Il est naturellement désirable de renvoyer ces matières, pour des raisons économiques, dans la chambre de réaction pour y produire une transformation complète des matières n'ayant pas réagi. Le gaz remis en circuit peut également contenir des hydrocarbures normalement gazeux.

On verra ci-dessous plusieurs opérations ou plutôt diverses phases de la même opération générale servant de preuves à l'utilité de la présente invention. Dans ces opérations, on emploie un catalyseur synthétique ammoniac (magnétique fondue) activé au moyen de 0,7% en poids de carbonate de potassium calculé en K_2O . Au cours des diverses périodes ou phases de l'opération, que l'on va décrire, la température est maintenue à 343° C environ, la pression dans la zone de réaction étant entretenue à 28 kg/cm². Au cours de ces périodes, on entretient une vitesse « superficielle » des gaz d'environ 15 cm par seconde, dans la zone de réaction, sauf dans une de ces périodes.

Période A. — Au cours de cette période, qui s'étend sur 198 heures, le gaz de charge frais circulant dans la conduite 2 possède un rapport hydrogène/oxyde de carbone de 3,1 à 1, tandis que la charge totale possède un rapport hydrogène/oxyde de carbone qui varie au cours de l'opération entre 6 et 10 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone. Le rapport de remise en circuit, c'est-à-dire le rapport des volumes de gaz de charge fournis à la chambre de réaction par la conduite 9, à ceux introduits par la conduite 2 est de 2/1. En d'autres termes, pour 3 volumes de gaz entrant dans la chambre

de réaction, 2 de ces volumes sont remis en circuit par la conduite 9. La pression partielle d'hydrogène du gaz entrant dans la chambre de réaction est de 19 kg/cm² absolu.

Au cours de la période A, il se forme sur le catalyseur 0,21 gr de carbone par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommé. A la fin de cette période, un échantillon représentatif du catalyseur a été prélevé dans la chambre de réaction; on a constaté qu'il contient 5,3% en poids de carbone rapporté au catalyseur, que la densité du catalyseur est virtuellement inchangée, le catalyseur frais chargé dans la chambre de réaction ayant un poids spécifique de 2,4 gr par cm³, tandis que celui enlevé à la fin de cette période a un poids spécifique de 2,35. Il n'y a par conséquent pas de dilatation du catalyseur et le niveau supérieur de la phase dense (correspondant à L sur le dessin) ne s'élève pas, ce qui indique qu'il n'y a virtuellement pas de fragmentation du catalyseur, et que le catalyseur au fer reste à l'état bien fluidifié et que le procédé fonctionne d'une manière satisfaisante. Bien que le rendement en produits désirés soit faible, savoir 119 cm³ d'hydrocarbures contenant plus de quatre atomes de carbone par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone transformé, le procédé est considéré néanmoins comme ayant fonctionné d'une manière satisfaisante au cours de ce stade initial dont le but est de rendre le catalyseur résistant à la désagrégation physique et à la formation d'une quantité notable de fines.

Période B.— Dans cette période, on emploie le même rapport de remise en circuit que dans la période A; en outre, on maintient les mêmes conditions de température et de pression dans la zone de réaction. Le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone dans la charge fraîche est de 2,6 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone et de 5 à 6,5 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone dans le produit total d'alimentation. La pression absolue partielle d'hydrogène au point où les gaz entrent dans la chambre de réaction est de 15,82 kg/cm². La durée de cette période est de 176 heures. On a noté que la formation de matières carbonées sur le catalyseur est même inférieure dans cette période à celle de la période A, car l'analyse a montré qu'il ne s'était formé sur le catalyseur que 0,11 gr de carbone par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommé. On a noté également qu'il n'y avait virtuellement pas de dilatation du lit de catalyseur fluidifié, c'est-à-dire que le niveau supérieur de la phase dense ne s'élève pas et qu'un échantillon du catalyseur soutiré de la

chambre de réaction à la fin de l'opération possède un poids spécifique de 2,27 gr par centimètre cube. L'analyse a montré que le catalyseur contenait 8% en poids de matière carbonée par rapport au catalyseur. Les rendements au cours de cette période montrent une amélioration; en fait, 129 cm³ d'hydrocarbures et de composés oxygénés contenant plus de quatre atomes de carbone (à l'exception de la phase aqueuse) ont été obtenus.

Période C.— On a employé dans cette période le même rapport de remise en circuit, c'est-à-dire de 2/1, la température et la pression étant également les mêmes que dans les périodes A et B. Mais, dans cette opération, le rapport moléculaire hydrogène/oxyde de carbone a diminué, la charge fraîche ayant un rapport de 2,1 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone, tandis que la charge totale possède un rapport de 3,7 à 4,3 molécules d'hydrogène. La pression partielle d'hydrogène au cours de cette période est un peu plus faible, savoir de 13,09 kg/cm² absolu. Au cours de cette période, il s'est formé sur le catalyseur 0,15 gr de carbone par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène transformés. On a obtenu au cours de cette période C, un rendement de 174 cm³ d'hydrocarbures et de produits oxygénés contenant plus de quatre atomes de carbone (à l'exclusion de la phase aqueuse), période qui s'est étendue sur 244 heures. Au cours de cette période, il s'est produit une dilatation du lit de 30% en profondeur, c'est-à-dire que le niveau supérieur s'est élevé dans cette proportion. Une analyse du catalyseur a montré qu'il contenait 13,3% en poids de carbone rapportés au catalyseur et que sa densité est de 1,9.

Période D.— Dans la période D le rapport de remise en circuit, la température, la pression et la vitesse superficielle du gaz ont été virtuellement les mêmes que dans les périodes antérieures, mais le rapport hydrogène/oxyde de carbone dans la charge fraîche a été réduit à 1,9 molécule d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone; et dans la charge totale il existait de 3 à 3,5 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone. La pression partielle d'hydrogène était de 11,9 kg/cm² absolu. Au cours de cette période, qui s'est étendue sur 203 heures, il s'est formé sur le catalyseur 0,24 gr de carbone par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommé. Le rendement a été de 178 cm³ d'hydrocarbures contenant plus de quatre atomes de carbone par mètre cube d'oxyde de carbone et d'hydrogène consommés. Un échantillon extrait à la fin de l'opération de la chambre de réaction a montré

qu'il contenait 23,9% en poids de matières carbonées déposées sur le catalyseur, et que le poids spécifique du catalyseur était de 1,4 gr par cm^3 . Au cours de cette période, la suspension de la phase dense s'est dilatée de 50%.

Période E. — Dans la période E, le rapport de remise en circuit, la température, la pression et, virtuellement, la vitesse superficielle du gaz étaient les mêmes que dans les périodes précédentes, mais le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone dans la charge fraîche était de 1,5 molécule d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone; et, dans la charge totale, étaient présents de 2,1 à 2,3 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. La pression d'hydrogène partielle au cours de cette période était de 9,03 kg/cm^2 . Au cours de cette période, qui s'étendait sur 210 heures, il s'est déposé sur le catalyseur 0,28 gr de carbone par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommés. Le rendement a été de 188 cm^3 d'hydrocarbures contenant plus de quatre atomes de carbone par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommés. A la fin de cette période, le catalyseur contenait 42% en poids de matières carbonées, c'est-à-dire de carbone sous forme palpable, de carbone sous forme de carbure de fer et de carbone sous une forme différente de ces deux formes.

Période F. — Dans cette période on a employé les mêmes conditions de température et de pression que dans les périodes précédentes, mais le rapport de remise en circuit a été porté à 6 volumes par volume de charge fraîche. L'hydrogène présent dans la charge fraîche était dans le rapport moléculaire de 2 à 1 avec l'oxyde de carbone, et, dans la charge totale, de 3 à 3,3/1. La pression partielle de l'hydrogène était dans cette période de 5,25 kg/cm^2 . La vitesse spatiale était quelque peu plus faible, de l'ordre de 11,4 cm par seconde, exprimée en vitesse superficielle. Au cours de l'opération, il s'est formé 1,4 gr de carbone par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommés. Le rendement a été de 183 cm^3 en hydrocarbures contenant plus de quatre atomes de carbone. La durée de cette période était de 138 heures. Pendant cette période, la dilatation de la suspension dense a été de 66%.

Pour démontrer les améliorations qu'il est possible d'obtenir grâce au préconditionnement du catalyseur, on considérera l'opération ci-dessous effectuée dans les conditions exposées, qui sont comparables à celles de la période F, à cela près que le catalyseur n'a pas été préconditionné.

On opère avec un rapport H^2/CO de 1,91,

dans la charge fraîche, un rapport de remise en circuit de 7/1 et une pression partielle d'hydrogène de 6,8 kg/cm^2 , les rendements en hydrocarbures contenant plus de quatre atomes de carbone étant de 188 cm^3 d'hydrocarbures contenant plus de quatre atomes de carbone par mètre cube d'hydrogène et d'oxyde de carbone consommés, et de 7,5 gr de carbone par mètre cube de H^2/CO . On notera qu'il s'est accumulé plus de carbone sur le catalyseur non préconditionné. (Comparer les 7,5 gr de carbone déposés avec le chiffre de la période F.) En d'autres termes, on peut employer un catalyseur préconditionné dans les conditions sévères de la réaction de synthèse des hydrocarbures avec une formation de carbone moindre que dans le cas où le catalyseur n'a pas été préconditionné.

On notera que, dans l'opération immédiatement précédente, la formation de carbone était de 7,5 gr par mètre cube de $\text{H}^2 + \text{CO}$ consommés tandis que dans la période F la formation de carbone n'est que de 1,4. En d'autres termes, le préconditionnement du catalyseur tel qu'indiqué en F diminue nettement le taux de formation de carbone sur le catalyseur.

Les résultats des opérations indiquent que le procédé de synthèse des hydrocarbures peut être perfectionné en soumettant le catalyseur à un traitement de préconditionnement au moyen de gaz de synthèse, dans des conditions de synthèse, le gaz de synthèse contenant toutefois une proportion relativement grande d'hydrogène par rapport à l'oxyde de carbone. Cette proportion variera de 2,5 à 3 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone. La période de préconditionnement varie de 10 à 300 heures, et de préférence de 40 à 200 heures, au cours desquelles on peut s'attendre à un rendement relativement faible en produits désirés. Mais, après la période de préconditionnement, il est possible d'opérer dans des conditions plus sévères, c'est-à-dire que le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone dans la charge totale peut être réduit à 2 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone, ou moins, et, de cette manière, on peut augmenter les rendements en produits souhaités tels que des hydrocarbures contenant plus de quatre atomes de carbone. Les données montrent que la période de préconditionnement permet un fonctionnement satisfaisant du procédé avec des rendements élevés en produits désirés dans la phase productive, avec une bonne résistance du catalyseur à la fragmentation et la production d'une fraction d'essence à pouvoir anti-détonant élevé. Voici les résultats de l'examen d'une fraction d'essence produite :

PÉRIODE.	IND. OCTANE	ASTM + 2 CM ³	RES. CLAIR	R. CL.	RVP.
	ACTH.	PO. TETRASTYLL.			
D.....	64,0	74,4	72	81,4	6,7
E.....	64,3	74,9	74,8	83,6	6,6
F.....	60,6	72,4	72,0	82,8	6,4

Par traitement approprié, l'indice d'octane Res. clair peut être élevé à 90 ou plus.

Une autre caractéristique de la présente invention est que, au cours des diverses périodes décrites, il se forme des hydrocarbures oxygénés. C'est ainsi qu'au cours de la période A, on trouve des composés oxygénés à la fois dans les couches aqueuses et les couches huileuses. Au cours de la période A, on trouve dans la couche aqueuse 13 cm³ de composés oxygénés (calculés en alcool éthylique) par mètre cube de H² + CO consommés. Dans la période B, on trouve une quantité similaire de composés oxygénés. Dans la période C, on trouve 27 cm³ d'alcool éthylique; dans la période D, 28 cm³ d'alcool éthylique; dans la période E, 22 cm³ et dans la période F, 14 cm³.

Bien que les perfectionnements aient été décrits en détail relativement à un catalyseur synthétique ammoniacal, il est bien entendu que l'on peut employer d'autres formes de fer telles que des cendres de pyrites, de l'oxyde de fer rouge, du fer précipité, et autre.

Ces perfectionnements comportent également un réglage continu du rapport de H² à CO au cours du processus de synthèse, c'est-à-dire une conduite de l'opération telle que le rapport de H² à CO peut être modifié sans interruption du procédé.

En résumé, la présente invention se rapporte à un procédé de synthèse des hydrocarbures suivant la technique fluidifiée dans des conditions telles que l'on obtient de bons rendements dans des conditions sévères, c'est-à-dire à des températures élevées (315° C et au-dessus) et des rapports relativement faibles d'hydrogène à l'oxyde de carbone (au-dessous de 2/1), tout en évitant en même temps une sérieuse désagrégation physique du catalyseur au fer en poudre, qui est celui que l'on emploie de préférence.

RÉSUMÉ.

Procédé de synthèse d'hydrocarbures et de composés oxygénés d'hydrocarbures, à partir d'un gaz de charge contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, ledit procédé étant

remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. On met en contact le gaz de charge avec un lit fluidifié de catalyseur de fer en poudre dans une zone de réaction au cours d'une période de préconditionnement à des températures élevées tout en maintenant une pression partielle d'hydrogène élevée dans ladite zone de réaction et aussi en entretenant un rapport moléculaire relativement élevé de l'hydrogène à l'oxyde de carbone, de telle sorte que le catalyseur devient résistant à la fragmentation, puis on abaisse le rapport de l'hydrogène à l'oxyde de carbone dans le gaz de charge de telle sorte qu'il ne dépasse pas environ 2 molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone, ce qui assure des rendements élevés en produits désirés, et on recueille les produits désirés au sortir de la zone de réaction;

b. La pression totale entretenue dans la zone de réaction est supérieure à environ 24,5 kg/cm²;

c. La pression partielle d'hydrogène dans ladite zone de réaction est d'environ 10,5 à 18,9 kg/cm² pendant le stade de préconditionnement;

d. Le catalyseur en poudre est de la magnétite fondue pulvérisée;

e. La pression partielle d'hydrogène dans la zone de réaction est maintenue à une valeur comprise entre 4,9 et 11,9 kg/cm² absolue au cours de l'opération qui suit la période de préconditionnement;

f. L'opération est conduite d'une manière continue et comporte le réglage continu du rapport hydrogène/oxyde de carbone répondant aux nécessités de formation d'une faible quantité de carbone, ledit rapport étant augmenté quand le carbone tend à se former en quantité trop forte et diminué quand la tendance à la formation de carbone sur le catalyseur est supprimée.

Société dite :
STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :
SMONNOT, RINDY, BLENDALL et POIT.

N° 968.691

Société dite :
Standard Oil Development Company

Pl. unique

