

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 830.289

Procédé pour conduire des réactions exothermiques.

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

Demandé le 2 décembre 1937, à 15<sup>h</sup> 12<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 9 mai 1938. — Publié le 26 juillet 1938.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 21 janvier 1937. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un procédé pour conduire des réactions exothermiques et se rapporte, plus particulièrement, à un procédé de régulation de la température de réactions catalytiques gazeuses, afin de maintenir la température de la réaction entre les limites voulues.

Dans beaucoup de procédés chimiques impliquant la réaction de gaz, la température maintenue détermine la nature des produits finals, et pour produire les produits voulus, la température doit être maintenue entre des limites rapprochées. Dans beaucoup de ces réactions, le dégagement de chaleur durant la réaction rend difficile de maintenir le réglage nécessaire de la température. Bien des réactions qui sont possibles théoriquement et peuvent être réalisées sur une échelle de laboratoire, ne peuvent pas être effectuées sur une échelle industrielle à cause de la grandeur de la surface de transfert de chaleur nécessaire pour enlever la chaleur exothermique de la réaction.

De plus, dans beaucoup de procédés industriels impliquant la réaction de gaz, la vitesse de réaction est limitée par la quantité de chaleur qui peut être enlevée de la zone de réaction.

On peut produire, par exemple, des hydrocarbures liquides compris dans l'échel-

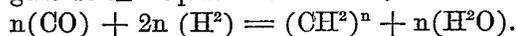
le d'ébullition des carburants pour moteurs en faisant passer de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, dans le rapport d'une partie d'oxyde de carbone pour deux parties d'hydrogène en volume, sur un catalyseur convenable d'hydrogénation et de polymérisation, pourvu que la température soit maintenue entre 190 et 215° C. Si toutefois, la température est maintenue sensiblement au-dessus de cette échelle, il se produira des quantités excessives d'hydrocarbures gazeux, tels que du méthane, tandis qu'à des températures inférieures, la réaction ne sera réalisée que peu ou point. Cependant, cette réaction dégage environ 625 calories par mètre cube de gaz en réaction. Il apparaît tout de suite, par conséquent, qu'un problème excessivement difficile d'échange de chaleur est impliqué dans l'enlèvement d'une aussi grande quantité de chaleur de la zone de réaction et dans le maintien, en même temps de la température de réaction entre des limites aussi rapprochées.

Le catalyseur hydrogénant et polymérisant employé peut être l'un quelconque des composés bien connus, tel que du nickel activé par des oxydes d'aluminium, manganèse, thorium, etc.

Cependant que l'invention est d'une application plus générale, elle sera particu-

Prix du fascicule : 10 francs.

lièrement avantageuse dans la synthèse d'hydrocarbures liquides en partant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. On peut synthétiser des hydrocarbures liquides en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène selon l'équation suivante :



L'un des buts principaux de l'invention est d'offrir un procédé perfectionné pour maintenir des réactions gazeuses fortement exothermiques entre des limites de température étroitement réglées.

Un autre but de l'invention est d'offrir un procédé perfectionné pour absorber de la chaleur de la zone de réaction dans laquelle on fait subir aux gaz des réactions exothermiques, qui nécessitent un minimum d'appareillage d'échange de chaleur.

Un autre but de l'invention est d'offrir un procédé perfectionné pour effectuer des réactions exothermiques, dans lequel on sépare certains des produits de réaction d'avec les gaz qui n'ont pas réagi, dans la zone de réaction, pour éviter la dilution des gaz de réaction par les produits de la réaction, dans les parties suivantes de la zone de réaction.

Parmi les buts plus spécifiques de l'invention est celui d'offrir un procédé complet et unique pour la production d'hydrocarbures liquides en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène, d'une manière continue, qui comprend le passage continu du catalyseur et d'un agent absorbant la chaleur à travers la zone de réaction, en contact avec les gaz de réaction, à une vitesse qui maintient la zone entre les limites de température prescrites, la séparation des produits de réaction du catalyseur et de l'agent absorbant la chaleur, extraits de la zone de réaction, la régénération et le refroidissement du catalyseur et de l'agent d'absorption de chaleur ainsi extraits, et ensuite, le renvoi à la zone de réaction.

Divers autres buts et avantages ressortiront de la description plus détaillée qui va suivre.

Conformément à l'invention, le catalyseur est suspendu dans un agent liquide d'absorption de chaleur, et on fait passer la suspension à travers la zone de réaction, en contact direct avec les gaz de réaction qui la traversent.

La zone de réaction est pourvue d'éléments de contact gaz-liquide, construits comme décrit plus bas, de manière à causer un contact intime entre les gaz de réaction et la suspension de catalyseur, tout en empêchant le catalyseur de se séparer de l'agent d'absorption de chaleur.

L'agent liquide d'absorption de chaleur peut être sensiblement invaporisable dans les conditions régnant dans la zone de réaction, ou bien il peut être partiellement vaporisable, de telle sorte qu'une partie de la chaleur dégagée par la réaction est absorbée par l'évaporation d'une partie de l'agent liquide. L'agent liquide doit être relativement inactif, mais il doit avoir, de préférence, une solubilité relativement élevée envers les réactifs, de façon que ceux-ci puissent pénétrer à travers la pellicule liquide sur la surface du catalyseur et entrer en contact direct avec celui-ci, plus spécialement, il doit avoir une solubilité préférentielle pour le réactif dont l'activité affecte le rendement le plus favorablement.

Dans la synthèse d'hydrocarbures liquides en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène, il est également désirable d'appliquer un agent fluide ayant un pouvoir dissolvant relativement élevé pour l'oxyde de carbone.

En tant qu'une autre phase de l'invention, on applique un agent de refroidissement qui a un pouvoir dissolvant relativement élevé pour les produits de la réaction aussi bien que pour les réactifs, de sorte qu'une partie sensible des produits de réaction puisse être retirée de la zone de réaction avec l'agent d'adsorption de chaleur et pour réduire ainsi la dilution des réactifs par les produits de réaction dans les parties suivantes de la zone de réaction.

Parmi les fluides qui conviennent particulièrement comme agents de suspension pour les catalyseurs dans la synthèse d'hydrocarbures liquides en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on citera des composés organiques oxygénés tels que les alcools, les éthers et les esters contenant plus de 20 atomes de carbone. On peut, par exemple, appliquer avantageusement les composés oxygénés produits par l'oxydation partielle de la paraffine et du pétrolatum, en particulier, les produits d'oxydation qui ont

été hydrogénés pour les rendre relativement stables.

Alors que des produits oxygénés de ce genre sont particulièrement avantageux 5 grâce à leur pouvoir dissolvant relativement élevé pour l'oxyde de carbone, on peut appliquer d'autres liquides absorbant la chaleur, tels que des fractions d'hydrocarbures se rangeant du gasoil jusqu'à, et y compris, 10 les huiles lubrifiantes lourdes ou le pétrolatum. Ces fractions d'hydrocarbure peuvent être obtenues du procédé lui-même ou d'une source étrangère. On peut appliquer aussi 15 des composés inorganiques tels que des sels métalliques d'acides organiques ou inorganiques, liquides dans les conditions maintenues dans la zone de réaction, et des solutions aqueuses de sel.

En tenant compte des buts et de la nature 20 de l'invention, décrits plus haut, l'invention ressortira le mieux de la description plus détaillée qui va être faite en regard des dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 est une représentation schématique 25 d'un appareil convenant à la mise en œuvre de l'invention, et

La figure 2 est une vue en coupe partielle de la chambre de réaction, montrant la construction des plateaux de barbotage.

30 Dans la description détaillée suivante, on décrira l'invention en ce qui concerne la formation d'hydrocarbures liquides en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène, étant entendu que l'invention, dans certains 35 de ses phases plus larges, est d'une application plus générale.

En se référant à la figure 1, on introduit l'oxyde de carbone et l'hydrogène qui doivent réagir, dans le rapport d'environ deux 40 volumes d'hydrogène pour un volume d'oxyde de carbone dans la chambre de réaction 10, par une conduite 11, à une température d'environ 188°, les gaz de réaction passant en contact direct à contre-courant avec le 45 catalyseur suspendu dans un agent d'absorption de chaleur du genre décrit plus haut. La chambre de réaction est pourvue d'éléments convenables de contact gaz-liquide tels que des plateaux de barbotage 12 afin d'effectuer un contact intime entre les gaz et 50 l'agent liquide. Les éléments de contact gaz-liquide doivent être construits de manière

à causer une agitation constante de la suspension afin d'empêcher le catalyseur de se séparer de l'agent liquide d'absorption de 55 chaleur dans la zone de réaction. La construction représentée en détail sur la figure 2 est particulièrement avantageuse. Conformément à cette construction, les tuyères à 60 vapeur 13 prévues dans les plateaux de barbotage 12 sont courbées vers le haut, et les cloches 14 ont la forme d'un champignon afin d'offrir une construction hydrodynamique, de manière à éviter la formation de poches dans lesquelles la suspension pourrait 65 s'accumuler. Comme représenté, certaines des cloches sont pourvues de tubes 15 s'étendant vers le bas, par lesquels la suspension s'écoule par trop-plein d'un plateau au plateau inférieur suivant. L'extrémité des tubes 70 s'étend au-dessous du niveau du liquide contenu dans le plateau pour constituer un joint hydraulique. Les cloches sont supportées sur les plateaux par des croisillons convenables 75 (non représentés). Au lieu de former les tubes de trop-plein 15 dans les cloches, comme représenté, on peut prévoir des tubes de trop-plein séparés pour la suspension liquide.

On peut introduire la suspension au sommet 80 de la chambre de réaction 10 par une conduite 16, ou en un ou plusieurs points disposés le long de la chambre de réaction par des conduites d'admission 16' reliées à 85 la nourrice 17, à une température ne dépassant pas environ 188°. La suspension peut être préchauffée jusqu'au minimum de la température de réaction voulue d'environ 188°, ou avant d'être introduite dans la chambre de réaction, ou bien elle peut 90 être introduite à une température quelque peu inférieure et chauffée jusqu'à la température de réaction par les produits de réaction passant par la partie supérieure de 95 la chambre. Dans ce dernier cas, la partie supérieure de la chambre de réaction sort d'échangeur de chaleur. On fait passer la suspension à travers la chambre de réaction 10 à une vitesse telle qu'une température d'environ 215° n'est jamais dépassée. 100

La quantité de liquide d'absorption de chaleur appliquée dépendra, du point de savoir si le liquide est partiellement vaporisable ou invaporisable dans les conditions

maintenues dans la zone de réaction, de la conductivité thermique de l'agent et d'autres facteurs.

Par exemple, lorsqu'on applique des huiles comme agents d'absorption de chaleur, dont 5 à 10 % est évaporé pendant son passage à travers la zone de réaction, par exemple de l'huile à turbines raffinée ayant un point d'éclair de 193 à 199°, ou aura besoin d'une circulation d'environ 100 litres d'huile à travers la zone de réaction pour chaque litre d'huile produite. Lorsqu'on utilise une huile sensiblement invaporisable telle qu'une huile ayant un point d'éclair supérieur à 260°, la circulation devra être de 200 litres ou plus.

La suspension saturée de produit de réaction, après être passé à travers la chambre de réaction, est soutirée par le bas, par une conduite 18, et on peut l'extraire du procédé par une conduite 19, ou bien on peut en refroidir tout ou partie jusqu'à la température minimum voulue et le remettre dans le cycle au sommet de la chambre de réaction après l'avoir soumis à un traitement de régénération et de récupération. Dans ce but, on peut refouler tout ou partie de la suspension de la conduite 18, au moyen d'une pompe 20, à travers les conduites 21 et 22, dans un échangeur de chaleur 23, où la suspension est refroidie jusqu'à la température de réaction minimum voulue pour la remise dans le cycle dans la chambre de réaction 10. On fait passer ensuite la suspension refroidie par des conduites 24 dans les tuyaux d'admission 16 et 16'. Avant de renvoyer la suspension extraite du fond de la chambre de réaction, on peut en faire passer tout ou partie par une conduite 25 dans des séparateurs convenables tels que des centrifugeuses, des lits filtrants, des précipitateurs ou des cuves de dépôt pour l'enlèvement du catalyseur et d'autres solides. Le séparateur est représenté schématiquement par le rectangle 26. Le catalyseur ainsi séparé peut être régénéré et réutilisé. On peut introduire du catalyseur frais, pour compenser celui qui a été retiré, par un tuyau 27 qui se raccorde avec le tuyau 24. On peut retirer du procédé tout ou partie du liquide enlevé du séparateur 26 par un tuyau 28, ou le remettre dans le cycle dans le procédé,

soit directement par des conduites 29 et 30, soit après un premier passage par une conduite 31, vers un fractionneur de liquide, tel qu'un appareil de distillation et de fractionnement ou un séparateur à solvant pour enlever le surplus des produits de réaction. Le fractionneur de liquide est représenté schématiquement par le rectangle 32. On peut utiliser un séparateur à solvant au lieu d'un appareil de distillation et de fractionnement chaque fois que la différence entre l'échelle d'ébullition de l'agent d'absorption de chaleur et des produits de réaction liquides absorbés ne permet pas la séparation par distillation. Lorsqu'on applique, comme agent d'absorption de chaleur, de l'huile qui a été produite dans le procédé ou d'une source étrangère, on peut omettre l'appareillage de fractionnement de liquide et extraire l'huile en surplus enlevée de la chambre de réaction par la conduite 19 ou 28. Si l'on veut, on peut faire passer tout ou partie du total de la suspension dans le séparateur de liquide 32 en venant de la conduite 22 par les conduites 33 et 31 sans le traiter d'abord dans le séparateur 26 pour en enlever les solides.

On enlève le liquide ou les produits de réaction en surplus séparés dans le séparateur 32 par une conduite 34, et on remet le reste dans le cycle par une conduite 35.

En revenant à la chambre de réaction 10, les produits gazeux, après avoir traversé la chambre de réaction, passent par le haut, à travers une conduite 36, à un serpentin 37 logé dans le condenseur 38, d'où ils passent par une conduite 39 dans un récipient 41.

Après être passés dans le récipient 41, les produits venant du serpentin de condensation 37 se séparent en vapeurs et en produits liquides. Les produits liquides, qui comprennent de l'eau et des hydrocarbures liquides légers, sont extraits du récipient 41 par une conduite 42 et vont à un séparateur d'eau 43. Le condensat est enlevé par une conduite 44, l'eau par une conduite 45. Les gaz non condensés séparés dans le récipient 41 passent par le haut, par une conduite 46. Si l'on veut, on peut retirer ces gaz du système par une conduite 47, ou bien on peut en remettre tout ou partie dans le cycle par une conduite 48 et un compresseur 49, vers

la chambre de réaction, pour le traitement ultérieur.

Alors qu'on a appuyé particulièrement sur le procédé de régulation de la température dans la chambre de réaction entre des limites prescrites, on comprendra que l'invention, dans son ensemble embrasse le procédé complet comprenant la séparation des produits de réaction du catalyseur et de l'agent de refroidissement, la séparation et la régénération de toute partie du catalyseur extrait de la zone de réaction, le refroidissement et la remise dans le cycle du catalyseur et de l'agent de refroidissement et toutes autres opérations et combinaisons d'opérations décrites plus haut et qui contribuent à un fonctionnement plus efficace et plus économique du procédé.

Lorsqu'on applique l'invention à la production d'hydrocarbures liquides en partant d'oxyde de carbone et d'hydrogène, l'exemple suivant peut être utile, étant entendu que cet exemple est illustratif et non pas limitatif.

On réchauffe à une température de 193° un mélange gazeux contenant 24 % d'oxyde de carbone et 50 % d'hydrogène en volume, le reste étant inerte, et on le charge dans une chambre de réaction contenant cinquante plateaux de barbotage de la construction représentée sur le dessin, avec un débit de 28 mètres cubes à l'heure. On suspend une suspension de catalyseur contenant environ 340 grammes de catalyseur frais de nickel finement divisé, activé par de l'oxyde de magnésium et d'aluminium, dans 3,8 litres de paraffine oxydée exempte de soufre. On charge cette suspension dans la chambre de réaction avec un débit de 1.135 litres par heure.

La réaction produit environ 1,3 litre d'hydrocarbure liquide par 10 mètres cubes de gaz chargé.

Il va de soi que l'invention embrasse, outre les formes de réalisation préférées décrites, toutes leurs variantes et modifications qui sont comprises dans son esprit.

#### RÉSUMÉ.

Procédé pour la conduite de réactions exothermiques dans les gaz, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément:

1° On maintient la température des gaz soumis à la réaction entre les limites voulues en faisant passer les gaz à travers la zone de réaction en contact et à contre-courant avec un catalyseur solide susceptible d'effectuer la réaction voulue, maintenu en suspension dans un agent liquide qui est en quantité suffisante pour absorber l'excès de chaleur résultant de la réaction;

2° Le catalyseur est maintenu en suspension dans un agent liquide neutre, et l'on fait passer la suspension à travers la zone de réaction à une vitesse qui empêche sa température de dépasser un maximum prescrit, après quoi on retire la suspension de la zone de réaction, on la refroidit et on la ramène dans la zone de réaction;

3° Les réactions s'opérant en présence d'un catalyseur dans une zone de réaction où des produits de réaction non gazeux sont formés, on procède suivant 2° en retirant de la zone de réaction la suspension et les produits de réaction non gazeux qui y sont formés, et on sépare les produits de réaction de cette suspension;

4° On ramène la suspension à la zone de réaction après en avoir séparé les produits de réaction non gazeux;

5° Le catalyseur est suspendu dans un agent d'absorption de chaleur, et après avoir retiré la suspension de la zone de réaction, on en sépare le catalyseur, on le régénère et on le ramène dans la zone de réaction;

6° Après avoir séparé de la suspension retirée de la zone de réaction, selon le cas, au moins une partie du catalyseur et au moins une partie des produits de réaction non gazeux, on porte cette suspension au minimum de la température de réaction voulue et on la ramène dans la zone de réaction;

7° Pour produire des hydrocarbures liquides, on traite comme dit ci-dessus un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène;

8° L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont dans le rapport d'environ 1 partie d'oxyde de carbone pour 2 parties d'hydrogène en volume, le catalyseur est suspendu dans un agent liquide de refroidissement partiellement vaporisable et la quantité d'agent de refroidissement dans la zone de réaction est réglée de manière à maintenir celle-ci à la température qui provoque la conversion de

l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en des hydrocarbures liquides;

9° Le catalyseur est suspendu dans un hydrocarbure liquide oxygéné;

5 10° La température initiale du mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène est d'environ 193°;

10 11° Après avoir retiré la suspension de la zone de réaction, on en sépare au moins une partie du catalyseur, on refroidit le reste de la suspension, on régénère le catalyseur, on le combine avec la suspension refroidie et on fait passer le mélange combiné dans la zone de réaction;

12° On sépare les produits de la réaction 15 de la suspension retirée de la zone de réaction, on en sépare aussi au moins une partie du catalyseur, on refroidit le reste de la suspension, on ajoute à cette dernière du catalyseur frais pour compenser celui que 20 l'on a séparé, on refroidit la suspension au minimum de la température de réaction prescrite et on la retourne à la zone de réaction.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUY.

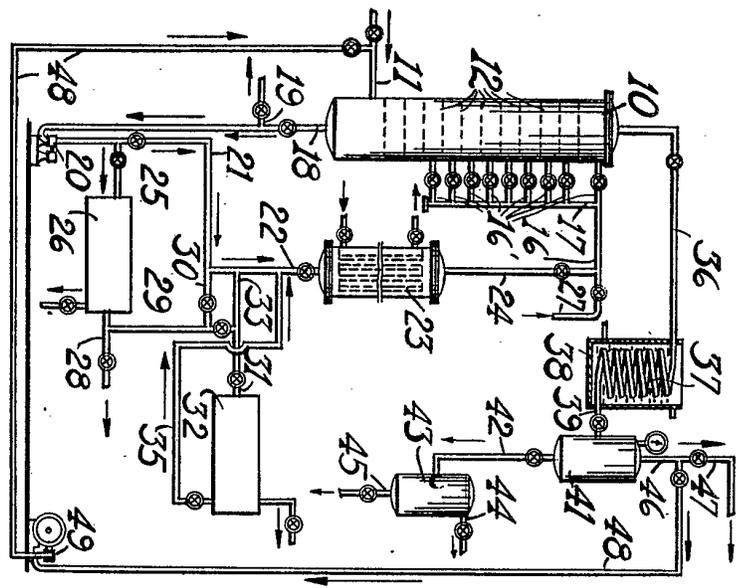


Fig. 1

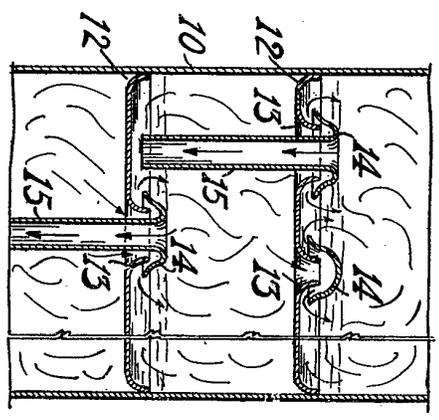


Fig. 2

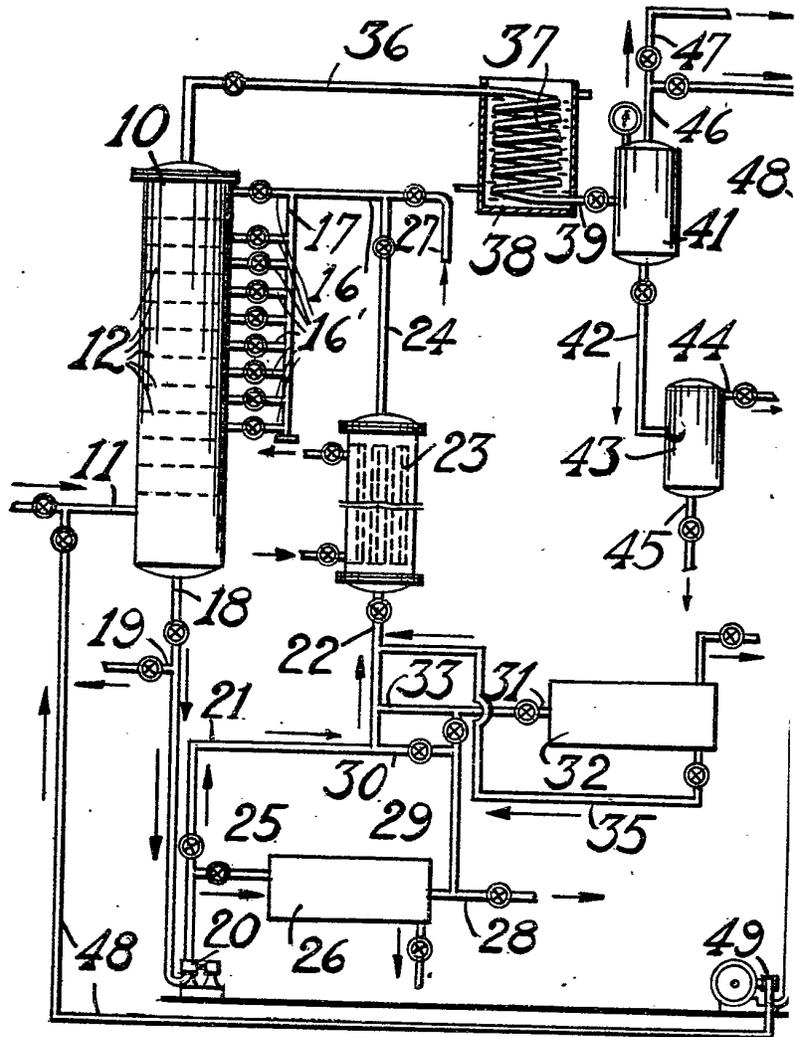


Fig-1

été dite :  
velopment Company

Pl. unique

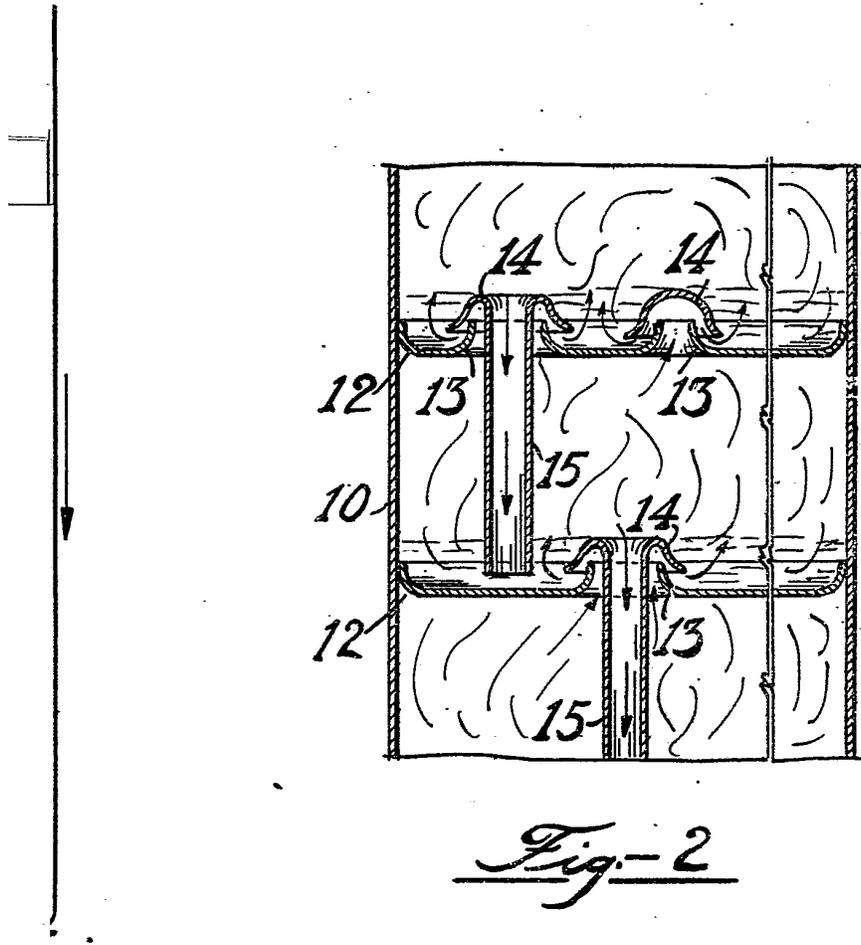


Fig. 2