

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 899.044

## Procédé d'exécution du cracking catalytique des hydrocarbures.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 21 octobre 1943, à 14<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 juillet 1944. — Publié le 15 mai 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 7 février 1941. — Déclaration du déposant.)

Au cours du cracking catalytique des hydrocarbures, qui s'exécute par exemple en employant des terres à foulon activées, des hydrosilicates d'aluminium et autres corps équivalents, il se forme sur la masse du catalyseur des dépôts de carbone ou de composés carbonés qui diminuent l'activité du catalyseur au point que ces dépôts doivent être enlevés de temps en temps. On sait que l'on fait disparaître ces dépôts nuisibles en les brûlant au moyen d'air ou de gaz contenant de l'oxygène. Il en résulte certaines difficultés de fonctionnement qui sont dues à la chaleur dégagée par la combustion.

Suivant une solution connue, on entraîne ces quantités de chaleur en refoulant de très grandes quantités de gaz à travers la masse de catalyseur, pour diriger en même temps la combustion de façon à ne pas endommager le catalyseur. On a aussi disposé déjà des systèmes réfrigérants de grande étendue dans la masse de catalyseur, pour entraîner par eux la chaleur en excès.

Or on a découvert qu'il est possible, en établissant une correspondance appropriée entre les durées des périodes de cracking et de combustion, de régler d'une manière absolue cette chaleur de combustion et de la rendre entièrement utilisable à la réaction de cracking.

On a dû admettre à priori que le dépôt

de carbone sur le catalyseur est une fonction linéaire, c'est-à-dire que la quantité de carbone déposée dans le catalyseur par unité de temps reste pratiquement constante ou ne comporte qu'un écart insensible par rapport à cette loi. Cependant on a observé que le dépôt de carbone s'effectue en réalité d'une toute autre manière. Des quantités considérables de carbone ou de composés très riches en carbone se déposent sur le catalyseur au bout d'un temps extrêmement court.

Généralement, la quantité de carbone qui s'est déjà déposée au bout de deux minutes environ est à peu près égale à la moitié de celle qui se dépose au bout de quatre heures. La période de cracking se prolongeant, la loi escomptée en fonction du temps s'applique, c'est-à-dire que le dépôt de carbone devient maintenant proportionnel au temps. On a observé à ce propos que l'accroissement de la quantité de carbone est très faible, de sorte que si on représente graphiquement la quantité de carbone et la durée de la période de cracking, on obtient une courbe très aplatie.

A l'encontre du dépôt de carbone, on a observé une allure complètement différente du cracking des hydrocarbures, effectué en présence d'un catalyseur non chauffé extérieurement, dans lequel la chaleur de cracking est fournie seulement par la chaleur

sensible du catalyseur. On constate dans ce cas qu'en première approximation le cracking et en synchronisme la quantité de chaleur cédée par le catalyseur sont exactement proportionnels au temps. Le facteur de proportionnalité est une fonction simple de la quantité d'hydrocarbure ayant subi le cracking. On observe toutefois un léger écart à partir de la proportionnalité exactement linéaire, parce qu'au début il se produit un cracking un peu plus fort, qui s'affaiblit lentement au bout d'une heure environ.

Dans un diagramme des quantités de chaleur en fonction du temps, la courbe de la consommation de chaleur de cracking est complètement différente de celle de la quantité de chaleur dégagée par la combustion des dépôts carbonés. La première est une ligne droite, tandis que la seconde a en principe une forme logarithmique ou encore parabolique. Or étant donné que le dépôt de carbone s'effectue au commencement très vite et plus tard extrêmement lentement, tandis que la quantité de chaleur consommée est proportionnelle au temps, les deux courbes précitées se coupent. Leur point d'intersection caractérise le point où la consommation de chaleur est égale à la chaleur fournie par la combustion du carbone.

Or suivant l'invention, on interrompt la période de cracking justement au point d'intersection des deux courbes, c'est-à-dire au point où la quantité de chaleur de cracking nécessaire correspond à la quantité de chaleur qui peut être fournie par la combustion, et on par suite l'équilibre thermique de l'installation est atteint. On doit évidemment tenir compte aussi des pertes de chaleur inévitables du système, par rayonnement ou autre cause analogue.

Le dessin ci-joint représente sous forme de graphique le rapport en fonction du temps entre la quantité de chaleur nécessaire au cracking et la quantité de chaleur de combustion pouvant être fournie dans des conditions de fonctionnement déterminées. On a porté en abscisses la durée des périodes de cracking et en ordonnées d'une part la quantité de chaleur nécessaire au cracking et d'autre part la quantité de chaleur pouvant être fournie par les dépôts de carbone qui se sont formés.

On a représenté pour cinq opérations de cracking désignées par *a* à *e*, dont les données ont été de cinq, quinze, trente, quarante-cinq et soixante minutes, les quantités de chaleur de cracking nécessaires et les quantités de chaleur pouvant être fournies par les dépôts de carbone susceptibles de brûler et formés jusqu'à ce moment. La chaleur de cracking est indiquée par des hachures dirigées obliquement vers la gauche et la quantité de chaleur pouvant être fournie par la combustion du carbone par des hachures dirigées obliquement vers la droite. Les essais ont été effectués dans un appareil à catalyse de 100 cm. de diamètre et 200 cm. de hauteur, rempli de 1400 litres de terre à foulon provenant des argiles de blanchiment allemandes. Le cracking a été effectué sur une fraction à points d'ébullition compris entre 180 et 350° d'hydrogénation de l'oxyde de carbone. On a vaporisé par heure 200 litres de cette fraction en même temps que 210 kilos d'eau. Le mélange formé par les vapeurs d'hydrocarbure et la vapeur d'eau a été chauffé à 440° et on l'a fait passer dans l'appareil à réaction. La température moyenne du catalyseur de remplissage était égale à 440°.

Dans les opérations de *a* à *c*, la quantité de chaleur pouvant être fournie par les dépôts de carbone formés est supérieure à celle qui est nécessaire au cracking. Dans l'opération *d*, la chaleur de cracking nécessaire est sensiblement égale à la chaleur de combustion qui peut être obtenue, tandis qu'en *e*, la chaleur de combustion ne suffit plus à fournir la chaleur de cracking.

La fraction de chaleur manquante est indiquée sur le graphique par des hachures croisées. La quantité de chaleur qui fait défaut peut être compensée par une surchauffe appropriée des matières premières, c'est-à-dire du mélange de vapeurs d'hydrocarbure et de vapeur d'eau. À cet effet on chauffe le mélange au préalable par exemple d'environ 20° au-dessus de la température du catalyseur. Si cet apport de chaleur fait défaut, la vitesse de cracking diminuerait dans des conditions inadmissibles.

En *a* à *c*, il existe un excès de chaleur dans le four de catalyse. Cet excès de chaleur doit être soustrait à l'appareil de réac-

tion, sans quoi le catalyseur de remplissage prend en peu de temps des températures inadmissibles. L'excès de chaleur peut être entraîné par exemple au moyen du refoulement de grandes quantités de gaz. Dans ce cas en *a.* à *c.* une fois la combustion effectuée, il faut pour entraîner l'excès de chaleur produite, une quantité supplémentaire d'air et de vapeur d'eau d'environ 620 m<sup>3</sup> N/h. d'air et 180 kg/h. de vapeur pendant une durée d'environ 10 à 20 minutes. En *d.* le mélange de vapeur d'eau et d'air employé ne sert qu'à faire brûler les dépôts de carbone formés. La chaleur ainsi dégagée reste dans l'appareil de catalyse et est absorbée par le catalyseur. Le soufflage du four de la réaction pour entraîner la chaleur est inutile.

Pour effectuer simplement la combustion, on peut opérer dans ce cas avec une quantité de vapeur d'eau et d'air plus faible réglée à environ 150 m<sup>3</sup> N/h., qui correspond à une vitesse du gaz d'environ 14 cm./sec. (calculée d'après le secteur libre de l'appareil). Cette faible vitesse du gaz ne fait naître que des résistances insignifiantes, de sorte qu'on arrive au résultat avec des puissances du ventilateur relativement faibles. Dans les cas *a.* à *d.* ces faibles vitesses du gaz ne peuvent pas être adoptés, car les périodes de régénération dureraient trop longtemps.

La nouvelle manière d'opérer décrite ci-dessus en se référant par exemple à un catalyseur consistant en terre à foulon, convient presque à tous les catalyseurs de cracking, tels que par exemple les hydrosilicates d'aluminium préparés synthétiquement, dont le rapport entre les oxydes de silicium et d'aluminium est variable, avec ou sans

addition de substances activantes, ainsi que les catalyseurs formés de terre à foulon naturelle activée, avec additions d'acides phosphorique et borique et de cobalt.

Le rapport en fonction du temps entre la quantité de chaleur de cracking nécessaire et la quantité de chaleur pouvant être fournie par la combustion varie avec la nature du catalyseur, de la matière première et des conditions de marche (par exemple pression des gaz, température de cracking, charge du catalyseur). Suivant l'invention la période de cracking doit toujours être interrompue lorsqu'en tenant compte des pertes de chaleur inévitables, l'équilibre approximatif existe entre la quantité de chaleur de cracking nécessaire et la quantité de chaleur pouvant être fournie par la combustion.

La manière d'opérer décrite est particulièrement avantageuse lorsqu'il s'agit de traiter des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone à points d'ébullition compris à peu près entre 160 et 600°.

#### RÉSUMÉ

65

Procédé de cracking catalytique des hydrocarbures, caractérisé en ce qu'on détermine la durée des périodes de cracking alternant avec les périodes de combustion, de façon qu'un équilibre approximatif existe entre la quantité de chaleur nécessaire au cracking et la quantité de chaleur pouvant être fournie par la combustion des substances carbonées restant dans le catalyseur.

Société dite:

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

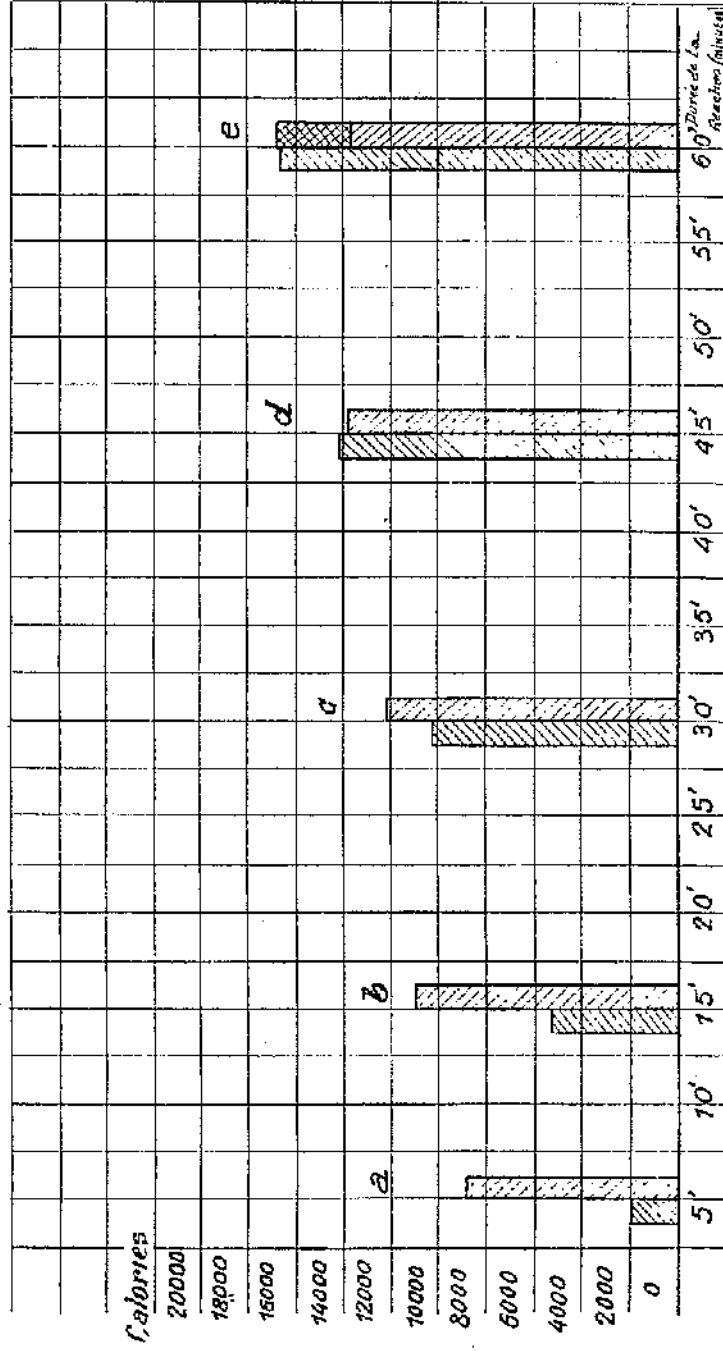
Par procuration:

SIMONNOT et RIMM.

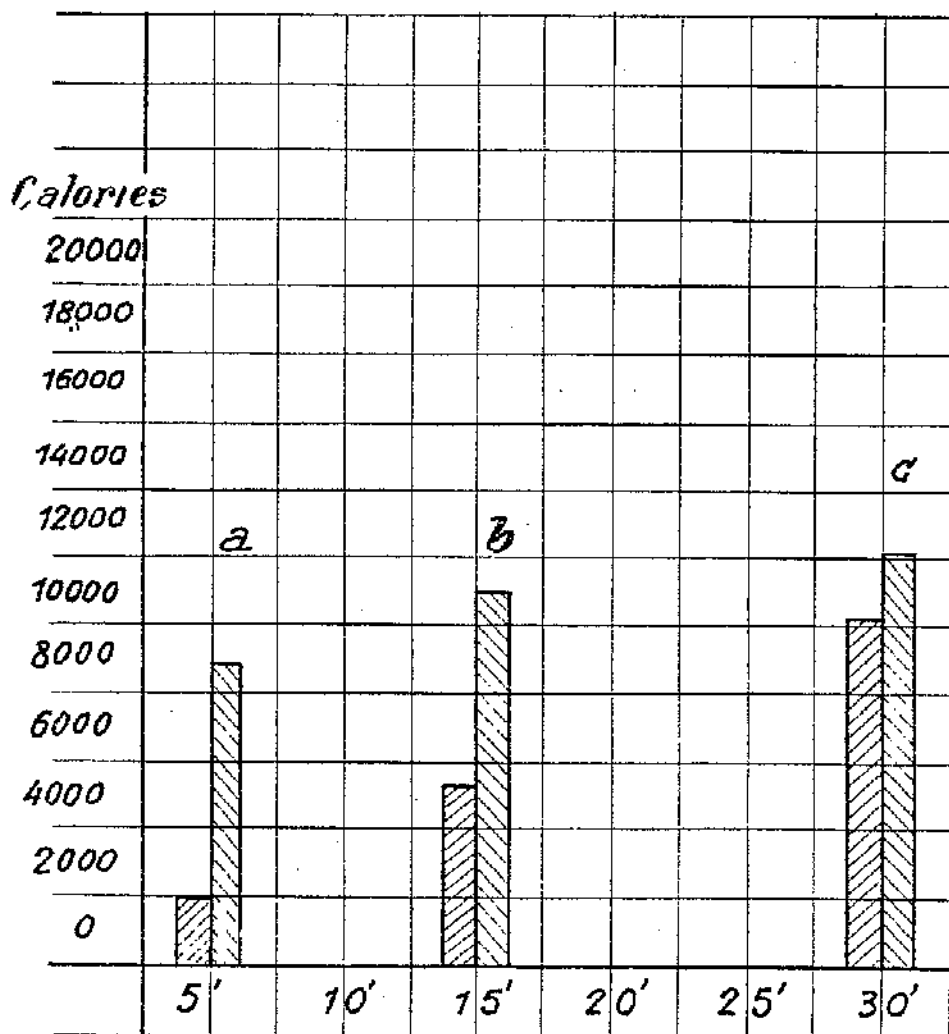
N° 389.044

Société dite :  
Bunchemie Aktiengesellschaft

Pl. unique



60' Dornide la.  
Alchemie (Alkohol)



Société dite :  
Archemie Aktiengesellschaft

Pl. unique

