

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 914.577

Réaction de synthèse d'hydrocarbures.

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

Demandé le 18 septembre 1945, à 13^h 57^m, à Paris.

Délivré le 24 juin 1946. — Publié le 11 octobre 1946.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 mai 1941, au nom de M. Frank T. BARR. — Déclaration du déposant.)

La présente invention concerne la synthèse des hydrocarbures. Elle vise plus particulièrement la fabrication de constituants d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule, par un procédé comprenant l'hydrogénation d'oxydes de carbone et elle a notamment pour objet un procédé perfectionné de réglage de la réaction exothermique rapide et de maintien de la température de réaction entre les limites d'une gamme déterminée d'avance de températures critiques. Conformément à ce procédé, on effectue la réaction dans des zones de réaction dans lesquelles il se produit une faible chute de pression dans l'ensemble circulaire, la chaleur exothermique de réaction étant éliminée par un renvoi des gaz de la synthèse dans la circulation.

On sait, dans l'industrie, que la chaleur dégagée dans les réactions exothermiques peut être éliminée par différents moyens. On sait par exemple qu'on peut éliminer la chaleur des réactions chimiques exothermiques en utilisant divers agents de refroidissement liquides que l'on fait circuler à l'extérieur ou à l'intérieur de la zone de réaction. Toutefois, ces procédés ne donnent pas entièrement satisfaction pour le réglage de la température entre des limites relativement rapprochées, ce qui est essentiel dans certaines réactions telles que,

par exemple, les réactions comprenant l'hydrogénation des oxydes de carbone.

C'est pourquoi l'on a suggéré d'autres procédés pour l'élimination de la chaleur exothermique de réactions. L'un des procédés d'élimination de la chaleur de réaction dans une réaction de synthèse opérant sur de l'hydrogène et des oxydes de carbone consiste à faire circuler une quantité relativement grande de gaz de synthèse et à refroidir ces gaz dans le circuit. Par exemple, en faisant circuler environ 100 fois autant de gaz de synthèse qu'il y a de gaz converti, il est possible de maintenir la réaction à une température comprise entre des limites ne dépassent pas un écart de 10° C. La quantité de gaz entrant et sortant, lorsqu'on applique ce procédé, est relativement petite, comparée à la quantité totale de gaz de synthèse en circulation. Il résulte de l'élimination des agents de réaction pendant la circulation que la proportion de matières n'ayant pas réagi et contenues dans le gaz en circulation atteint ordinairement un niveau assez élevé. Néanmoins on opère parfois de cette façon en utilisant deux phases dans lesquelles les oxydes de carbones sont convertis dans une proportion atteignant pratiquement 100 %.

Les opérations de ce genre n'ont pas donné

entière satisfaction à cause de la chute de pression relativement grande résultant normalement de la circulation d'une quantité de gaz relativement grande. Pour éviter cet inconvénient, on a proposé de conduire l'opération sous des pressions relativement hautes afin de réduire la perte totale d'énergie due à la chute de pression. Toutefois, même lorsqu'on opère à ces pressions élevées, le coût de la circulation du gaz est relativement élevé et dans certains cas il devient prohibitif. En outre, le matériel nécessaire pour assurer la circulation et le traitement de ces quantités relativement grandes de gaz sous de hautes pressions au moyen des chambres et tuyauteries habituelles ne peut pratiquement pas être installé dans ces conditions économiques.

Or la demanderesse a découvert que l'on peut réduire considérablement la perte d'énergie résultant de la circulation de quantités relativement grandes de gaz synthétiques en utilisant un appareil de réaction d'un type particulier. Dans la mise en pratique du procédé utilisant cet appareil de réaction, on réduit sensiblement la chute de pression en maintenant les vitesses linéaires relativement basses et en éliminant la chute de pression excessive due aux effets de coudes, de courbures, de contraction et de dilatation et d'autres irrégularités dans le parcours des gaz synthétiques. En outre, l'appareil de réaction, étant indépendant et unitaire, a des parois de surfaces résistant à la pression relativement petites.

On comprendra mieux le procédé et l'appareil de réaction en se reportant au dessin ci-joint, qui en représente un exemple de réalisation.

Le fig. 1 est une élévation de l'appareil de réaction, tandis que

La fig. 2 en est une coupe transversale par la ligne II-II.

La zone de réaction comprend un élément cylindrique circulaire 1 constitué par un certain nombre de sections annulaires concentriques. Les gaz de synthèse en circulation sortent du ventilateur vertical 2 et montent à l'intérieur de la section intérieure extrême du groupe de sections concentriques. Au sommet de l'appareil de réaction, la direction des gaz de synthèse est inversée par un coude couché 4 et les gaz de synthèse descendent dans l'espace

annulaire compris entre la section concentrique 3 et la section concentrique voisine 5. Un certain nombre de lits annulaires de catalyseur 6, 7, 8, 9 et 10 sont disposés concentriquement autour de la section 5. Chaque lit de catalyseur est séparé de l'autre par une série de séparateurs tronconiques 11, 12, 13 et 14 respectivement. Les lits de catalyseur et les séparateurs sont disposés de façon que les gaz en circulation descendant dans l'espace annulaire compris entre les sections concentriques 3 et 5 puissent traverser les lits de catalyseur en courants parallèles. Un espace annulaire final 15 est aménagé entre les lits de catalyseur et l'enveloppe extérieure 16 de l'appareil de réaction. Il y a, dans la section concentrique 5 et dans la section formant la face extérieure des lits de catalyseur, des dispositifs pouvant être constitués par des fentes, perforations ou autres ouvertures telles que les gaz qui descendent dans l'espace compris entre les sections concentriques 3 et 5 puissent entrer facilement dans les lits de catalyseur, et de façon que les gaz sortant d'un lit de catalyseur puissent entrer facilement dans l'espace annulaire 15. Les gaz qui se trouvent dans l'espace annulaire 15 descendent vers le fond de l'appareil de réaction. Un dispositif annulaire de refroidissement 17 est monté au fond de l'appareil de réaction pour refroidir le gaz en circulation. Ce dispositif peut être constitué par un réfrigérant à eau ou à huile ou par une chaudière à chaleur perdue ou par tout autre dispositif approprié. Le refroidissement est réglé de façon que lorsque le gaz sort du réfrigérant par l'ouverture centrale, la quantité de chaleur éliminée équivaut à la chaleur exothermique de la réaction de synthèse, chaleur qui est dégagée dans les lits de catalyseur. Le ventilateur 2 aspire dans l'espace central du réfrigérant et le circuit continue de la façon décrite. Des gaz de synthèse frais sont introduits immédiatement en avant du ventilateur, par une conduite 18 de gaz d'alimentation de synthèse, suivant les besoins, et les gaz et vapeurs produits sont éliminés en un point qui se trouve immédiatement en avant du compartiment de refroidissement, par la conduite de sortie du produit. Ces gaz peuvent être éliminés en plusieurs points du périmètre, au niveau indiqué.

On peut varier largement le procédé de la présente invention. L'invention consiste essen-

liellement à faire passer des gaz de réaction à travers un appareil de réaction d'un type particulier construit de façon que la chute de pression soit minimum lorsqu'un volume de gaz relativement grand est renvoyé en circulation dans les lits de catalyseur après que ces gaz ont été extraits des lits de catalyseur et refroidis. Bien que le procédé puisse être adapté à l'élimination de la chaleur exothermique de réaction et au maintien d'une température sensiblement constante dans un type quelconque de réaction chimique, il convient particulièrement bien lorsqu'il s'agit de la production de constituants à point d'ébullition relativement élevé à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène. Ces réactions peuvent être conduites dans différentes conditions de température et de pression, suivant la nature des gaz d'alimentation et le rendement en produit particulier désiré. En général, toutefois, dans un procédé pour la production de constituants d'hydrocarbures contenant plus d'un atome de carbone dans la molécule, suivant le catalyseur employé, la température de réaction préférée est comprise entre 176 et 343° C. Pour assurer des rendements satisfaisants en produit désiré, il est essentiel que les écarts de température par rapport à la température de fonctionnement ne dépassent pas 5 à 6° C et, de préférence, qu'ils ne dépassent pas 2,5° C, les limites exactes dépendant d'ailleurs du catalyseur employé.

On peut employer tout catalyseur approprié agissant de façon à aider la réaction entre l'hydrogène et les oxydes de carbone aux températures et pressions de fonctionnement. Parmi les catalyseurs appropriés on citera par exemple le cérium, le chrome, le cobalt, le manganèse, l'osmium, le palladium, le titane, le zinc, le fer et les oxydes ou autres composés de ces métaux. On peut employer des mélanges de ces catalyseurs ou imprégner ceux-ci d'agents appropriés capables d'augmenter leur efficacité ou leur intensité. Le catalyseur peut être employé en forme de pilules ou granulé.

Ces conditions exigées pour le fonctionnement sont satisfaites lorsqu'on utilise la zone d'opération et de réaction dont il s'agit. Il est bien entendu qu'on peut utiliser un certain nombre d'ensembles ou installations de ce genre et les disposer de toute façon désirée. Pour la charge d'entrée il faut un gaz de

synthèse frais. L'ensemble comprenant le dispositif de refroidissement et de condensation, ainsi que le dispositif de récupération du produit suffit pour traiter la totalité des gaz en circulation. Chaque ensemble est indépendant en ce qui concerne la circulation du gaz et l'élimination de la chaleur de réaction.

Par suite de la nature unitaire de l'appareil de réaction, il suffit que seule l'enveloppe extérieure soit construite de façon à résister à la pression d'opération. L'équipement intérieur, y compris les lits de catalyseur, ainsi que les différents séparateurs annulaires, n'ont besoin d'être agencés et construits de façon à supporter leur propre poids et celui du catalyseur. L'entrée du gaz venant de l'anneau de distribution et la sortie du gaz allant à l'anneau collecteur peuvent s'étendre avantageusement sur tout le pourtour du périmètre intérieur et du périmètre extérieur des lits de catalyseur respectivement. On obtient ainsi une répartition excellente du courant de gaz. Quant au réglage du courant de gaz traversant les lits individuels, on l'obtient de préférence au moyen de manchons cylindriques mobiles bloquant partiellement les orifices périphériques d'entrée et de sortie des zones respectives de catalyseur.

Les dimensions de l'équipement peuvent être telles qu'elles assurent toute chute de pression désirée. En général, il est préférable que les vitesses linéaires ne dépassent pas environ 15 à 30 mètres par seconde. Par l'introduction et l'extraction du gaz en circulation à travers des espaces périphériques, on réduit notablement aussi les pertes dues à la contraction et à la dilatation, qu'il est normalement très difficile de supprimer dans une opération de cette nature.

Bien qu'il soit préférable d'employer des dispositifs annulaires, il est bien entendu que l'on peut employer aussi d'autres dispositifs dans certaines conditions. Par exemple, un dispositif dans lequel des sections à côtés parallèles remplaceraient les sections annulaires auraient l'avantage de donner moins de périmètre pour une surface donnée d'écoulement du gaz. Toutefois les difficultés de distribution sont plus grandes et l'étude ainsi que la construction sont plus difficiles. Quant à l'emploi d'une tuyauterie habituelle de raccord à l'intérieur d'une enveloppe résistante à la pression, bien qu'ayant l'avantage qu'une surface seulement

a besoin d'être établie pour supporter la pression, il a l'inconvénient que les portes dues à la contraction et à la dilatation sont particulièrement grandes aux points d'entrée et de sortie.

On peut perfectionner davantage ce procédé et ces réactions. Dans certaines conditions, par exemple, le cylindre intérieur extrême 3 peut être enlevé, car ce conduit n'a d'autre but que de permettre l'introduction et l'extraction de la totalité du gaz en circulation à des extrémités opposées de la colonne de lits de catalyseur afin d'améliorer la répartition. Une autre modification de la chambre de réaction peut 15 consister à inverser le courant par rapport à celui qui a été décrit. L'ensemble peut aussi être totalement renversé en ce qui concerne le point de vue mécanique. Si l'on emploie la montée centrale, les positions des collecteurs 20 annulaires d'entrée et de sortie peuvent être renversées, de façon à donner un plus grand rayon au coude 4.

RÉSUMÉ :

I. Procédé perfectionné de conduite de 25 réactions catalytiques, dans lequel la chaleur de réaction exothermique est éliminée et la température du catalyseur est réglée par la remise en circulation d'un volume relativement grand du mélange de gaz de réaction, procédé 30 caractérisé par les points suivants, considérés ensemble ou séparément :

a. On fait passer un mélange de gaz frais et de gaz remis en circulation dans le sens radial à travers un lit de catalyseur annulaire, 35 on extrait une petite partie du gaz qui a traversé le lit de catalyseur, on refroidit la majeure partie du reste de ce gaz et lorsque le gaz a été refroidi on le mélange avec du gaz frais de réaction avant de le remettre en circulation, le refroidissement étant réglé de 40 façon à correspondre sensiblement à la chaleur exothermique de réaction et de façon à maintenir ainsi la température de réaction ;

b. Le gaz d'alimentation est constitué par 45 un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone ;

c. La proportion de gaz remis en circulation est telle que l'augmentation de température à travers le lit de catalyseur soit inférieure 50 à 5,5° C. ;

d. La température du catalyseur étant réglée exactement, le mélange de gaz frais et

de gaz remis en circulation traversant radialement le catalyseur annulaire provient d'une zone intérieure entourée par le lit de catalyseur et passe dans une zone extérieure entourant le lit de catalyseur, on extrait une petite 55 partie des gaz venant de la zone extérieure, on fait passer la majeure partie du reste de ces gaz à travers une zone de refroidissement et on mélange le gaz refroidi avec une charge 60 fraîche avant la remise en circulation, le refroidissement étant réglé de façon à correspondre à la chaleur de réaction et de façon à maintenir la température du catalyseur. 65

II. Appareil pour effectuer une réaction exothermique conduite en présence d'un catalyseur, cet appareil comprenant une enveloppe extérieure en forme de tambour cylindrique disposé verticalement, fermée en haut et en 70 bas, un élément cylindrique primaire perforé, un élément cylindrique secondaire perforé et un élément cylindrique tertiaire non perforé, ces éléments étant disposés concentriquement à l'intérieur de l'enveloppe extérieure et espacés par rapport à celle-ci, ainsi que les uns 75 par rapport aux autres dans l'ordre indiqué, l'espace annulaire entre l'élément primaire et l'élément secondaire étant fermé en haut et en bas, tandis que l'espace annulaire entre l'élément 80 secondaire perforé et l'élément tertiaire non perforé n'est fermé qu'au fond, et l'espace annulaire entre les parois verticales de l'enveloppe extérieure et l'élément perforé primaire est fermé en haut seulement, l'enveloppe 85 extérieure et les éléments en question formant un espace d'extrémité libre entre les extrémités du fond des espaces annulaires en question, d'une part, et l'extrémité du fond de l'enveloppe extérieure d'autre part, un dispositif 90 servant à maintenir les lits de catalyseur entre l'élément cylindrique primaire et l'élément cylindrique secondaire, un ou plusieurs dispositifs pour introduire des gaz venant de l'espace d'extrémité libre mentionné plus haut 95 dans le fond de l'élément tertiaire, un ou plusieurs dispositifs pour introduire des gaz d'alimentation dans le fond de cet élément tertiaire, un ou plusieurs dispositifs reliant le sommet de cet élément tertiaire au sommet de 100 l'espace compris entre l'élément secondaire et l'élément tertiaire pour refouler les gaz sortant au sommet de cet élément tertiaire dans l'espace mentionné en dernier lieu, ce qui fait

que les gaz montent dans cet élément tertiaire et descendent dans cet espace mentionné en dernier lieu pour passer de là à travers les perforations de l'élément secondaire et à travers les lits de catalyseurs et entrer ensuite dans l'espace compris entre l'élément primaire et l'enveloppe extérieure, un ou plusieurs dispositifs servant à extraire une partie des gaz de l'espace compris entre l'enveloppe extérieure et l'élément cylindrique primaire, un ou plusieurs dispositifs servant à introduire le reste des gaz contenus dans l'enveloppe extérieure dans l'espace d'extrémité libre mentionné en premier lieu et au fond de l'élément tertiaire et un ou plusieurs dispositifs montés à l'intérieur de cet espace d'extrémité libre mentionné en premier lieu pour refroidir ces gaz avant leur entrée dans l'élément tertiaire.

Cet appareil peut être caractérisé en outre par les points suivants, considérés ensemble ou séparément :

a. Le dispositif servant à introduire les gaz dans l'élément tertiaire et le dispositif servant à introduire le reste des gaz dans l'espace libre mentionné en premier lieu et dans le fond de l'élément tertiaire sont constitués par un ventilateur disposé au fond et à l'intérieur de cet élément tertiaire ;

b. Lorsque l'appareil de réaction sert à régler les températures au cours d'une réaction exothermique, la combinaison comprend un organe de fermeture constitué par un tambour extérieur sensiblement cylindrique, un organe cylindrique creux imperforé disposé sensiblement concentriquement et ayant un diamètre plus petit, un récipient à catalyseur comprenant un organe cylindrique de diamètre intermédiaire disposé autour de l'organe cylindrique imperforé et à l'intérieur de l'organe de fermeture, les parois verticales de ce récipient

étant perforées et ce récipient ayant une section transversale annulaire, une matière servant de catalyseur étant disposée à l'intérieur de cet organe mentionné en dernier lieu, une ou plusieurs conduites servant à introduire une matière gazeuse dans une partie d'extrémité de l'organe cylindrique creux imperforé, une communication ouverte entre une partie de cet organe cylindrique creux imperforé en face de l'endroit où se trouve la conduite ou les conduites en question et une partie adjacente de l'espace compris entre le récipient à catalyseur et l'organe cylindrique creux imperforé pour provoquer une circulation forcée de matière gazeuse déversée dans l'organe cylindrique creux imperforé à travers cet organe cité en dernier lieu en échange de chaleur avec la chaleur engendrée dans le récipient à catalyseur et un renversement de l'écoulement des gaz le long de l'extérieur de l'organe cylindrique creux imperforé dans et à travers les parois perforées du récipient contenant le catalyseur, un ou plusieurs dispositifs servant à extraire les produits de la réaction contenus dans l'espace contenu entre le récipient contenant le catalyseur et le tambour cylindrique extérieur, et un ou plusieurs dispositifs servant à faire passer de là matière gazeuse venant de cet espace dans l'organe cylindrique creux imperforé ;

c. Un ou plusieurs dispositifs de refroidissement sont montés à l'intérieur du tambour cylindrique extérieur en échange de chaleur avec la matière gazeuse entrant dans l'organe cylindrique imperforé au sortir du tambour extérieur.

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONNET et RUDY.

FIG.-1

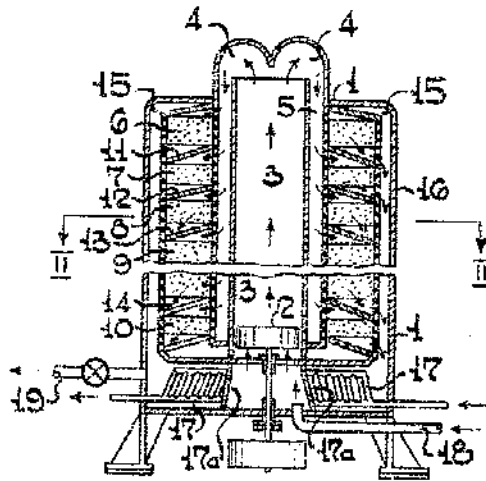


FIG.-2

