

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 937.565



Procédé de traitement comportant des particules solides fluidifiées.

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

Demandé le 30 novembre 1946, à 11<sup>h</sup> 3<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 15 mars 1948. — Publié le 20 août 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 juillet 1946, aux noms de MM. George L. MATHESON et Robert G. GUNSTONER. — Déclaration du déposant)

La présente invention se rapporte à des opérations fluides perfectionnées dans lesquelles des particules solides sont maintenues à l'état fluidifié. Elle se rapporte également à des catalyseurs perfectionnés convenant à l'emploi dans les opérations fluidifiées. Conformément à l'invention, on effectue des opérations perfectionnées à l'état fluidifié et on obtient des catalyseurs fluides perfectionnés par réglage entre des limites critiques des quantités respectives des particules de dimensions variées existant à l'état fluidifié. Conformément à l'invention, les proportions de particules de plus petites dimensions dans les opérations fluidifiées sont réglées relativement aux proportions de particules de dimensions plus grandes présentes.

On sait très bien, dans la partie, effectuer diverses opérations dans lesquelles des solides très divisés fluidifiés sont maintenus dans un état de fluidification dense simulant un liquide. Les opérations de ce caractère sont connues, par exemple dans le traitement des schistes, des combustibles solides et analogues. Il est également connu d'effec-

tuer des opérations catalytiques fluides, par exemple des opérations de craquage, d'hydrogénation, de déshydrogénation, et de reforming à l'aide de catalyseurs fluidifiés. 30

Dans ces procédés, le catalyseur peut être formé de toute matière solide appropriée, telle que de l'argile imprégnée, de l'oxyde d'aluminium déposé sur gel de silice, divers types de catalyseurs au fer et analogue. Les solides très divisés sont en suspension grâce au flux ascendant de gaz ou de vapeur dans la zone de réaction. Dans les réactions catalytiques, le catalyseur est mis en suspension par les vapeurs ascendantes dans la zone de réaction dans des conditions telles que les matières premières sont en contact avec le catalyseur dans des conditions de température et de pression appropriées pendant le temps nécessaire à la réaction désirée. Le catalyseur est habituellement disposé dans une trémie à l'état fluide et est soutiré de cette trémie et mélangé avec les matières premières avant ou après leur entrée dans la zone de réaction. Le catalyseur usé peut être évacué de la zone de réaction, réactivé à l'état fluide dans une zone de ré-

génération, puis remis en circuit à la zone de réaction.

Dans ces opérations à l'état fluide, le catalyseur est généralement formé de particules ayant un diamètre particulière inférieur à 200 microns environ, bien qu'on puisse employer des particules plus grosses. La vitesse superficielle utilisée pour mettre en suspension les particules solides très divisées dépend dans une large mesure, parmi d'autres facteurs, de la densité des particules solides à mettre en suspension, de la densité des gaz ou vapeurs ascendantes et de l'ordre de grandeur des particules divisées à mettre en suspension. D'une manière générale, on emploie habituellement une vitesse superficielle de gaz de l'ordre de 0,03 à 0,90 microns par seconde.

Dans les opérations où les particules à l'état divisé sont maintenues à l'état de fluide bouillonnant, certaines conditions opératoires sont désirables et très souvent essentielles. C'est ainsi que, dans les opérations catalytiques, il est désirable, entre autres choses, que le poids de catalyseur en suspension par unité de volume disponible soit maximum. Un résultat direct de la suspension maximum de catalyseur par unité de volume disponible est que, toutes choses égales d'ailleurs, les dimensions de l'équipement mécanique nécessaire sont réduites au minimum puisqu'il est possible de mettre en contact les vapeurs ou gaz entrant en réaction avec la quantité maximum de catalyseur pour le minimum de volume. Dans toutes les opérations comprenant la suspension de particules très divisées à l'état de fluide bouillonnant, il est très souhaitable d'avoir une fluidité maximum ou une vitesse minimum du lit fluide pour un maximum de fluidité. Les pertes de charges dans le lit fluide doivent également être minimum. Dans toutes les opérations comportant des particules solides fluidifiées suspendues, il est très souhaitable d'éviter l'élévation des particules au-dessus d'un certain niveau et leur ralentissement ou descente. Cette élévation et le ralentissement des particules en suspension provoquent une chute à la fois de la qualité et du rendement quand les particules comprennent un catalyseur, et également en-

dommagent l'équipement en raison de l'érosion et phénomènes analogues.

On a découvert que, si l'on observe certaines proportions critiques des particules de diverses dimensions, on obtient des résultats désirables inattendus. Suivant le présent procédé, il est possible de maintenir une fluidité relativement élevée du lit et de mettre en suspension une masse maximum de particules par unité de volume de la zone de réaction. En opérant conformément au présent procédé, les pertes de charges dans le lit sont relativement faibles et l'élévation excessive des particules et leur ralentissement sont complètement éliminés.

Conformément au procédé, on se propose d'utiliser des particules ayant un diamètre supérieur et inférieur à 70 microns et de régler la composition des particules solides dans le lit fluide de telle sorte qu'au moins 30 % des dites particules soient d'un diamètre inférieur à 70 microns environ.

Pour que les particules très divisées se fluidifient d'une manière satisfaisante, il est nécessaire que le catalyseur ne comprenne pas moins de 30 % et, de préférence, plus moins de 35 %, de particules inférieures à 70 microns environ. En même temps, il ne doit pas y avoir plus de 20 % de particules de dimensions comprises entre 0 et 20 microns. S'il n'existe pas de particules comprises entre 0 et 20 microns, au moins 35 % des dites particules doivent être de l'ordre de 20 à 70 microns. Pour chaque fraction de 2 % de particules de catalyseur de 0 à 20 microns, le pourcentage de particules de 20 à 70 microns peut être abaissé de 1 % environ avec sécurité. Ainsi, s'il existe 10 % de particules de 0 à 20 microns, le pourcentage de particules de 20 à 70 microns pourra être abaissé à 30 % et l'on obtiendra une fluidité satisfaisante. De même, s'il existe 20 % de particules de 0 à 20 microns, il suffira de 25 % de particules de 20 à 70 microns pour obtenir une fluidité satisfaisante, mais en aucun cas la proportion des particules de 0 à 20 microns ne devra dépasser 20 %, pas plus que le pourcentage de particules de 20 à 70 microns ne devra s'abaisser au-dessous de 25 %.

Le tableau suivant montre des compositions satisfaisantes eu égard aux dimensions

des particules solides conformément à l'invention :

DIMENSIONS DES PARTICULES EN MICRONS.  
(Poids pour cent.)

COMPOSITION.	0-20.		20-70.		70-200.	
	p. 100.	p. 100.	p. 100.	p. 100.	p. 100.	p. 100.
A	0	35	35	65		
B	2	34	36	64		
C	10	30	40	60		
D	20	25	45	55		

5 D'une manière générale, on préfère qu'il n'existe pas moins de 30 à 40 % de particules de dimensions comprises entre 20 et 70 microns et que les particules de dimensions comprises entre 70 et 200 microns ne dépassent pas un maximum de 60 à 70 %.

10 Le procédé de l'invention se comprendra plus facilement en se rapportant au dessin ci-joint illustrant une forme de réalisation du procédé appliquée à une opération de craquage catalytique. Les gaz d'alimentation sont introduits dans la zone de réaction 1 au moyen du tuyau 2. Un catalyseur fluide qui, dans le but particulier de ladite forme de réalisation, est supposé être de l'oxyde d'aluminium fixé sur hydrogel de silice et possède des dimensions particulières allant de 20 à 200 microns environ, est maintenu à l'état fluide dans la zone de réaction 1. Le niveau supérieur est indiqué par la lettre A du dessin. Les conditions de température et de pression dans la zone de réaction 1 sont maintenues au niveau assurant la réaction désirée. Après un temps de contact suffisant, les vapeurs réagissantes passent dans un dispositif de séparation du type cyclone 3 et évacuées de la zone de réaction au moyen du tuyau 4. Dans la zone de séparation du cyclone 3, les particules de catalyseur entraînées sont séparées et renvoyées au lit de catalyseur au moyen du tuyau 5. Le catalyseur dans la zone 1 est maintenu à l'état fluide au moyen de la vitesse superficielle des vapeurs d'alimentation ascendantes et au moyen d'un gaz inerte qui est introduit par les tuyaux 6 et 7. Le catalyseur usé est évacué au moyen du tuyau 8 et envoyé dans la zone de régénération 9. Le catalyseur est régénéré dans cette zone au moyen d'un gaz régénérant qui est introduit par le tuyau 10. On maintient dans la zone de régénération 9 des conditions de tempéra-

ture et de pression telles qu'elles assurent la régénération désirée du catalyseur. Les gaz de régénération sont éliminés de la zone de régénération 9 par le tuyau 11 et traités de toute manière désirable. Le catalyseur régénéré est renvoyé dans la zone de réaction 1 à partir de la zone de régénération 9 par le tuyau 12.

Conformément à une forme de réalisation de l'invention, on conserve des trémies auxiliaires de catalyseur 13 et 14. Pour les besoins de la description, on suppose que la trémie 13 contient du catalyseur dont les dimensions particulières sont inférieures à 60 à 70 microns environ, tandis que la trémie 14 contient des particules de catalyseur comprises entre 70 et 200 microns environ. Il est ainsi possible de maintenir la composition du catalyseur introduit dans la zone de réaction 1 à une teneur d'au moins 30 à 40 % en particules de dimensions comprises entre 20 et 70 microns environ.

Bien que dans certaines réactions le catalyseur fluide puisse comprendre sensiblement 100 % de particules de dimensions comprises entre 20 et 70 microns, il est très désirable d'utiliser un catalyseur comportant des particules de dimensions supérieures à 70 microns, particulièrement dans les réactions catalytiques. C'est ainsi que, dans les opérations de craquage catalytique, avec un catalyseur formé d'oxyde d'aluminium sur hydrogel de silice ou un catalyseur équivalent et avec 100 % de particules de dimensions comprises entre 20 et 70 microns, la densité du lit sera de l'ordre de 90 à 195 kilogrammes par mètre cube pour une vitesse de 60 centimètres par seconde. Si la vitesse est de 42 centimètres par seconde, la densité du lit sera d'environ 150 kilogrammes par mètre cube. Si d'autre part, on utilise un type analogue de catalyseur, dans une opération de craquage catalytique, mais comportant 60 % en poids de particules comprises entre 20 et 70 microns et 40 % de particules comprises entre 70 et 200 microns, la densité du lit sera de 240 à 300 kilogrammes par mètre cube pour des vitesses équivalentes. Il apparaît ainsi qu'au point de vue de la densité, il est souhaitable d'utiliser des particules plus lourdes si en même temps on peut éviter l'élévation

des particules au delà d'un certain niveau et leur ralentissement, et à la condition qu'on puisse obtenir une fluidité élevée ou une viscosité faible du lit. Ces facteurs désirables sont obtenus en opérant conformément à la présente invention.

La fig. 2 représente un viscosimètre de Stormer employé pour mesurer la fluidité ou inversement la viscosité du lit fluide. Les fig. 3 et 4 montrent les résultats obtenus au moyen du viscosimètre en mélangeant diverses grosseurs de catalyseur à base d'oxyde d'aluminium et de gel hydraté de silice.

Le viscosimètre de Stormer est généralement employé dans l'industrie des peintures pour la mesure de la viscosité des produits lourds. Les caractéristiques essentielles du viscosimètre consistent en un poids 20 supporté par un plateau 21. Le poids 20 exerce une traction sur le fil 23 qui passe sur la poulie 24 et est enroulé autour du tambour 25. Ce tambour est relié à un pignon droit 26 et tourne avec lui. Le pignon 26 fait tourner la roue d'engrenage 27 auquel est fixée une palette de laiton 28. Le système entier est monté à palier à billes pour éviter autant que possible les frottements. La viscosité du milieu entourant la palette 28 entraîne son retard à la rotation. Le couple moteur est engendré par le poids du plateau additionné du poids qu'il supporte et diminué de la force de frottement, et il est proportionnel à la viscosité si l'on effectue les comparaisons à vitesses de rotation égales. Dans le présent cas, toutes les comparaisons sont effectuées à 200 tours par minute et le poids est modifié jusqu'à ce que la palette tourne à cette vitesse.

Pour maintenir les caractéristiques de fluidité de la poudre, il est nécessaire de l'aérer continuellement. Ceci est réalisé par le distributeur d'air 29 qui est muni de nombreux petits trous par lesquels l'air passe dans le lit fluide contenu dans le récipient 30. On met une quantité suffisante de catalyseur par le bras du séparateur 31 de manière à recouvrir environ 6 millimètres de la palette en l'absence d'aération. La viscosité du lit de catalyseur ne change pas d'une manière appréciable quand la vitesse superficielle du gaz change, au delà d'une certaine vitesse critique. Cette valeur

critique est habituellement inférieure à 3 centimètres par seconde pour les catalyseurs habituels de craquage des huiles. Elle variera toutefois pour les produits grossiers et lourds tels que du sable de dimensions particulières d'environ 1 millimètre. La valeur critique est celle requise pour obtenir exactement le flottement des particules au sein du courant gazeux ascendant.

Les fig. 3 et 4 représentent des diagrammes sur lesquels on a porté en abscisses le pourcentage de particules grossières contenu dans des mélanges de particules essayées au viscosimètre et en ordonnées, la viscosité exprimée en grammes pour une vitesse de 200 tours par minute.

La fig. 3 montre les résultats obtenus avec des mélanges formés en ajoutant des particules fines à des grains relativement grossiers, la courbe A étant obtenue en ajoutant des particules de 111 microns à des grains de dimension de 156 microns, la courbe B, en ajoutant des particules de 64 microns aux mêmes grains de 156 microns, la courbe C, en ajoutant des particules de 46 microns aux mêmes grains et la courbe D, en ajoutant soit des particules de 34 microns, soit des particules de 28 microns aux mêmes grains.

La fig. 4 montre les résultats obtenus avec des mélanges formés en ajoutant des grains grossiers à une poudre relativement fine, les courbes E, F et G étant obtenues en ajoutant des particules respectivement de 111, 137 et 156 microns à une poudre de dimension particulière de 46 microns.

Il est évident, à l'examen des fig. 3 et 4 que, si l'on se propose d'obtenir une faible viscosité, ou inversement une fluidité élevée, les lits fluides ne devront pas contenir plus de 70 % environ de produits grossiers dont les dimensions dépassent sensiblement 70 microns.

Le procédé de la présente invention n'est limité par aucune théorie ni aucun mode opératoire.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention se rapporte à des procédés opératoires perfectionnés au moyen de lits fluides et dans lesquels des particules solides très divisées sont maintenues à l'état de fluide bouillonnant au

moyen d'un courant gazeux ascendant, les dites particules comportant des particules possédant un diamètre supérieur et inférieur à 70 microns environ, procédé caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Ils consistent à maintenir une composition des particules solides comportant au moins 35 % en poids de particules dont les dimensions sont inférieures à 70 microns ;

2° Les 35 % au moins desdites particules ont un diamètre compris entre 20 et 70 microns environ, et il n'existe sensiblement aucune particule dont les dimensions soient inférieures à 20 microns environ ;

3° On maintient une composition du catalyseur telle qu'il existe moins de 20 % en poids de particules de dimensions comprises entre 0 et 20 microns, le pourcentage en poids des particules dont les dimensions sont de l'ordre de 20 à 70 microns n'étant pas inférieur à 25 % quand il existe environ 20 % de particules de dimensions comprises entre 0 et 20 microns, le réglage de la composition étant tel que chaque diminution de 2 % en poids de la quantité de particules de 0 à 20 microns soit compensée par une augmentation de 1 % de la quantité de particules de 20 à 70 microns ;

4° Dans l'opération de craquage par ca-

talyse fluide dans laquelle la vitesse des gaz ascendants est de l'ordre de 30 à 60 centimètres par seconde, on maintient la composition du catalyseur de craquage de telle sorte qu'il comporte 60 % en poids de particules possédant des dimensions de l'ordre de 20 à 70 microns environ et 40 % en poids de particules possédant des dimensions de l'ordre de 70 à 200 microns, la densité du lit étant ainsi maintenue entre 240 et 300 kilogrammes par mètre cube dans la zone de réaction ;

5° Le catalyseur utilisé est formé d'oxyde d'aluminium fixé sur hydrogel de silice ;

6° Dans une zone de réaction où des particules solides très divisées sont maintenues à l'état de fluide bouillonnant, on maintient une fluidité élevée en même temps qu'un poids maximum de particules très divisées, fluidifiées, par unité de volume de la zone de réaction, en réglant la composition des particules de telle sorte que 30 à 40 % en poids environ des particules aient des dimensions inférieures à 70 microns et environ 60 à 70 % des particules aient des dimensions supérieures à 70 microns environ.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par représentation :

SIMONSON, HINLEY, BLUNDELL et L'ONT.

Fig. 1

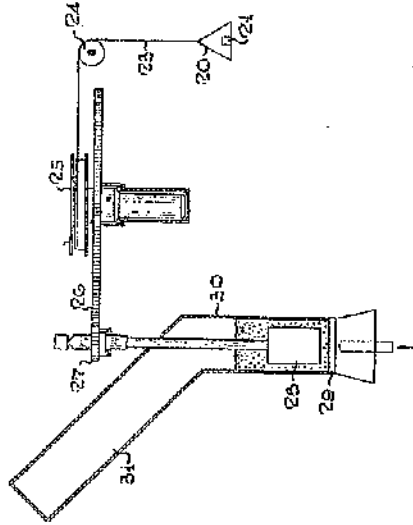
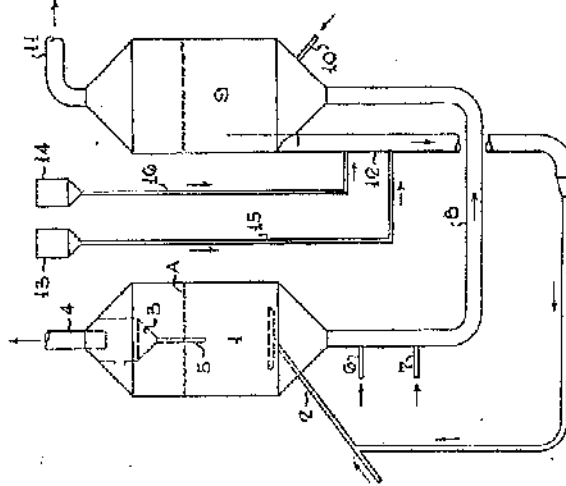
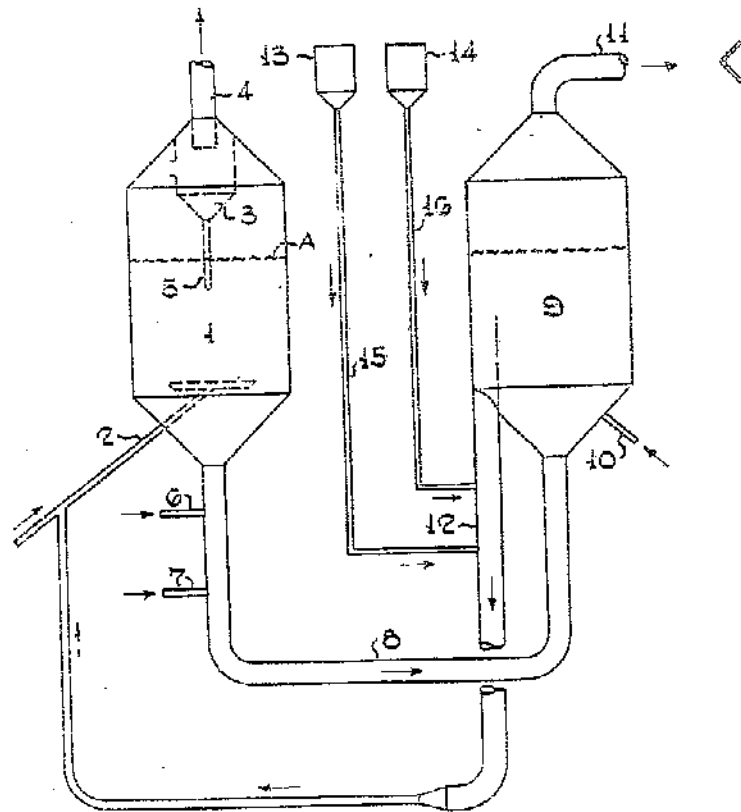


Fig. 2

Fig. - 1



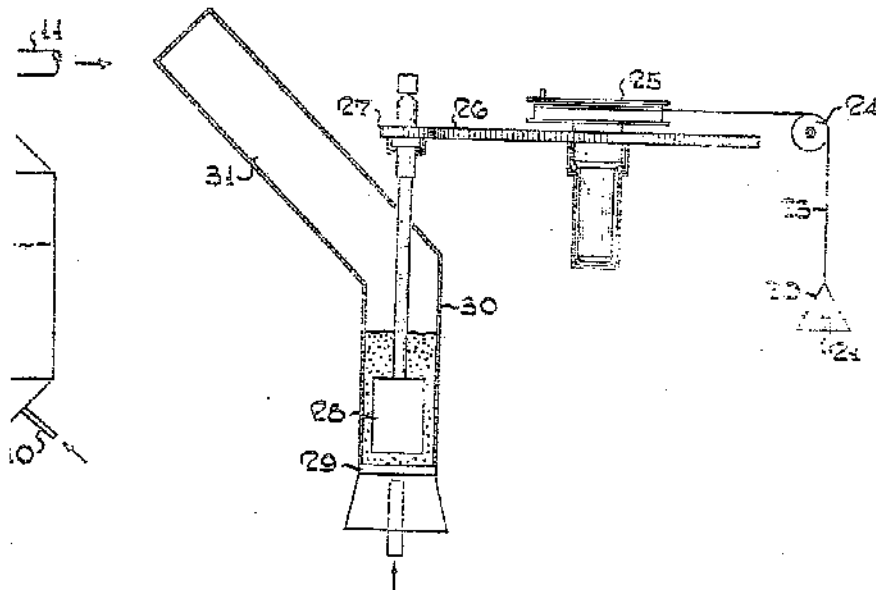


Fig. 2



Fig. 4

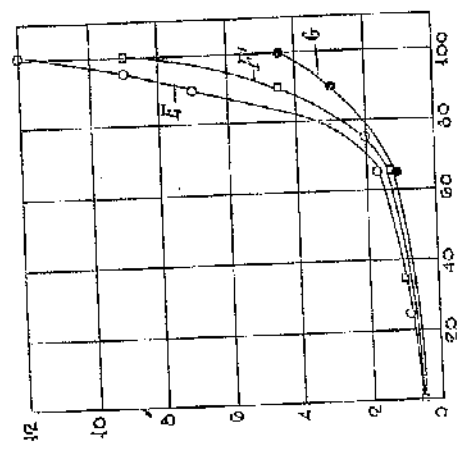


Fig. 3

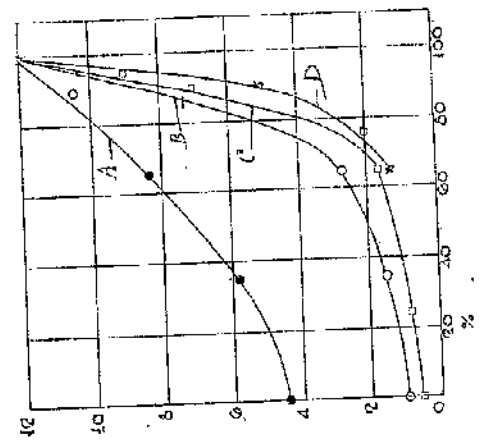


Fig.-3

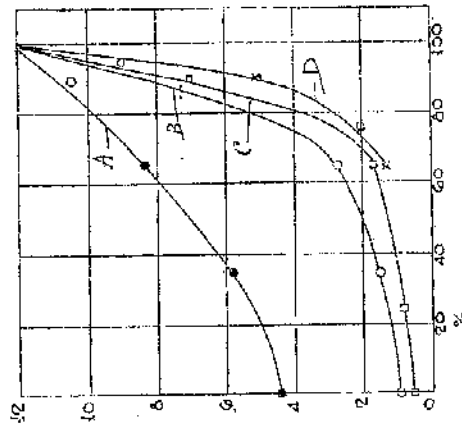


Fig.-4

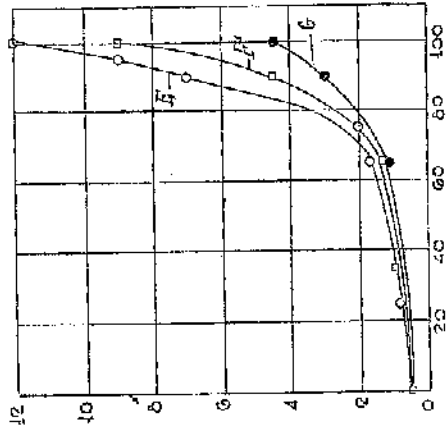


FIG.-3

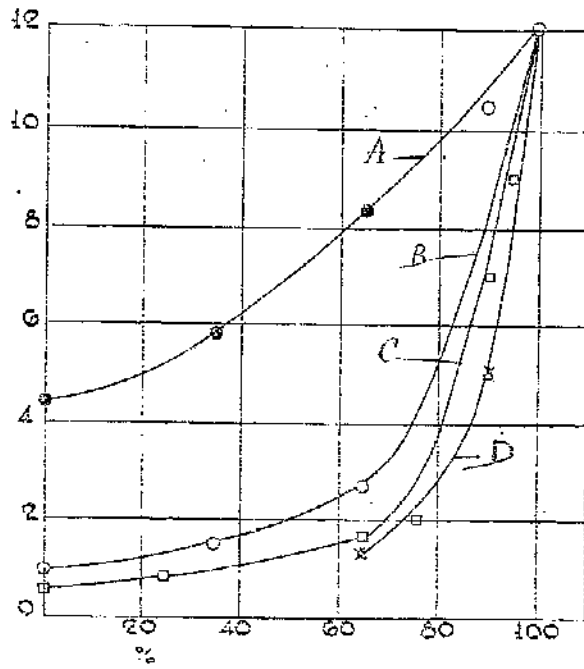


FIG.-4

