

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.03.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 10.09.93 Bulletin 93/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : BENZARIA Jacques — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Benzaria Jacques.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Institut Français du Pétrole.

⑤4 Chaîne de conteneurs pour matériaux solides granulaires, sa fabrication et ses utilisations.

⑤7 Chaîne de conteneurs pour matériaux solides granulaires comprenant une pluralité de conteneurs individuels reliés les uns aux autres, ayant chacun une enveloppe fermée, perméable aux gaz et/ou aux liquides et dont les pores sont suffisamment petits pour retenir des matériaux solides granulaires, caractérisé en ce que chaque conteneur comporte quatre faces sensiblement triangulaires constituant sensiblement un tétraèdre et en ce que chaque conteneur est relié à au moins un conteneur contigu par l'une de ces arêtes par une liaison commune, de préférence par une soudure commune de deux arêtes adjacentes desdits conteneurs contigus. Procédé de fabrication desdites chaînes et utilisation de ces chaînes pour la mise en contact de fluides et de solides et pour la réalisation de distillations-réactives.



L'invention est relative à des chaînes de conteneurs pour matériaux solides granulaires en général, comprenant une pluralité de conteneurs individuels reliés entre eux et dont la forme des conteneurs est sensiblement tétraédrique.

- 5 Compte tenu de l'excellent rapport surface-volume lié en particulier à la forme tétraédrique des conteneurs, ces chaînes de conteneurs possèdent des qualités particulièrement adaptées au remplissage de colonnes creuses par de la matière granulaire.
- 10 Il est en effet bien connu de l'homme du métier qu'un rapport surface-volume particulièrement élevé est favorable à la réaction chimique entre la phase solide contenue dans les conteneurs, dont l'enveloppe externe est poreuse, et la phase extérieure liquide ou gazeuse. Ce système est particulièrement applicable à toute réaction hétérogène demandant de l'aire interfaciale.
- 15 Il est connu par ailleurs qu'il est pratiquement impossible de réaliser, au sein d'une colonne, un empilement totalement compact de tétraèdres réguliers ; le taux de remplissage mesuré se situe dans ce cas entre : 0,45 et 0,50 et la disposition des tétraèdres ne peut se prévoir.
- 20 L'une des supériorités des chaînes de tétraèdres, objet de la présente invention, est la possibilité d'effectuer un remplissage connu, en disposition et répartition, permettant de limiter au maximum la perte de charge existant dans la colonne et d'obtenir une perte de charge inférieure à celle que l'on obtient par un
- 25 remplissage en vrac de conteneurs non reliés entre eux.

- A cet effet, l'invention a pour principal objet une chaîne de conteneurs pour matériaux solides granulaires comprenant une pluralité de conteneurs individuels reliés les uns aux autres, ayant chacun une enveloppe fermée,
- 30 perméable aux gaz et/ou aux liquides et dont les pores sont suffisamment petits pour retenir des matériaux solides granulaires, caractérisé en ce que chaque conteneur comporte quatre faces sensiblement triangulaires constituant sensiblement un tétraèdre et en ce que chaque conteneur est relié à au moins un conteneur contigu par l'une de ces arêtes par une liaison commune, de

préférence par une soudure commune de deux arêtes adjacentes desdits conteneurs contigus.

Un arrangement particulièrement avantageux et simple à réaliser est de
5 disposer côte à côte des chaînes ou chapelets de tétraèdres de longueur égale à celle de la colonne à remplir ou à préparer des éléments de colonnes standard ajustables l'un sur l'autre. Cette disposition permet de réaliser des colonnes présentant des taux de remplissage de : 0,30 à 0,90 et de préférence de 0,55 à 0,90, c'est-à-dire des taux de vide de : 0,70 à 0,10 et de préférence de 0,45 à
10 0,10.

A titre d'exemple non limitatif, la composition des chaînes peut comprendre un certain nombre de conteneurs contenant des matériaux solides granulaires entrecoupés de conteneurs ne contenant pas de matériaux solides granulaires,
15 par exemple de conteneurs vides, de façon à bien contrôler la quantité de solides granulaires sur un parcours déterminé. Ce remplissage de colonnes permet une excellente stabilité mécanique et une bonne résistance à l'écrasement qui sont des qualités appréciables d'une colonne à remplissage.

20 Un objet important de la présente invention est de réaliser des masses de contacts pour la catalyse, l'échange d'ions, l'adsorption, la distillation et particulièrement la distillation catalytique ou distillation-réactive. Les chaînes de conteneurs de la présente invention sont également utilisables dans tout procédé comportant la mise en contact de fluides avec des solides après
25 remplissage d'au moins un certain nombre de conteneurs, par exemple par l'un des solides cités ci-après.

L'enveloppe perméable qui constitue la chaîne peut être formée à partir de tout matériau solide laissant passer les gaz et/ou les liquides, mais dont les
30 ouvertures ont une taille suffisamment petites pour retenir les grains des matériaux solides granulaires que les conteneurs peuvent renfermer.

Comme matériau, on peut utiliser pour former les enveloppes des conteneurs par exemple un matériau tissé ou non-tissé, la matière étant par exemple

d'origine naturelle, minérale, végétale, animale, ou d'origine synthétique. Comme matière on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, le polypropylène, les polyesters, les polyamides, l'aluminium, le cuivre, le titane, le nickel, le platine et l'acier inoxydable. L'enveloppe des conteneurs pourra
5 être formée à partir d'un tissu métallique, d'un métal déployé ou d'un métal perforé. Cette enveloppe peut être constituée d'un grillage ou treillis de préférence métallique ou d'une surface métallique poreuse. La largeur de maille du grillage ou treillis sera suffisamment petite pour retenir les matériaux solides particuliers employés. On évitera, pour la fabrication des enveloppes
10 des conteneurs, les matériaux trop souples qui donneraient une structure tétraédrique douée d'une résistance insuffisante à l'écrasement. On préfère une certaine rigidité pour que la structure conserve sa forme, mais les matériaux excessivement raides et cassants seront évités, sinon la formation du conteneur serait difficile ou impossible. De préférence, les différents conteneurs formant
15 la chaîne auront une hauteur calculée entre une base et le sommet opposé égale à 0,5 à 2 fois et de préférence de 0,8 à 0,9 fois la longueur moyenne des arêtes.

Les conteneurs seront remplis soit d'agents d'adsorptions connus et, en particulier des charbons actifs dont les surfaces auront été traitées ou non pour
20 être par exemple adaptées au traitement des eaux, ou comme simples supports pour véhiculer un agent acide pouvant être de l'acide sulfurique, du tamis moléculaire ou du carbone sulfoné. Comme agent catalytique solide, on peut envisager tous les catalyseurs solides en grain et en particulier les catalyseurs d'hydrogénation et de déshydrogénation. Les conteneurs peuvent également
25 renfermer des enzymes fixées sur un support solide. Dans ce cas, ces chaînes peuvent être utilisées dans la bio-catalyse utilisant par exemple le gaz carbonique (CO₂) dans les conditions physiques super-critiques entre autres ou dans tout autre réaction mettant en oeuvre d'autres enzymes dans des conditions ordinaires. Dans le cas des catalyseurs d'alkylation, le matériau solide
30 granulaire peut être tout type de résines échangeuses d'ions, et en particulier les résines sulfonées, par exemple celle du type polystyrène sulfoné comme les résines AMBERLYST® ou DOWEX®.

Les chaînes de conteneurs de la présente invention sont particulièrement intéressantes dans les réactions du type gaz-liquide dont un exemple non limitatif est la synthèse du méthyltertiobutyléther (M.T.B.E) à partir d'isobutène et de méthanol.

5

Un autre objet de la présente invention est un procédé de fabrication d'une chaîne de conteneur comprenant les étapes suivantes :

- a) à partir d'une bande, en matière perméable aux gaz et/ou aux liquides et dont
10 les pores ont une taille suffisamment petite pour retenir des matériaux solides granulaires, destinée à faire l'enveloppe du conteneur, on préforme celle-ci pour former un cylindre ou tube en soudant les deux côtés dans le sens du déroulement de la bande,
- 15 b) on rapproche jusqu'au contact et fixe l'une à l'autre deux demi-circonférences d'une première extrémité de la portion cylindrique ou équivalente du tube formé à l'étape a) de manière à fermer cette première extrémité,
- 20 c) on introduit de la matière granulaire dans le tube formé à l'étape a) , dont l'extrémité fermée au cours de l'étape b) constitue la base,
- d) on rapproche jusqu'au contact et fixe l'une à l'autre deux demi-circonférences de la seconde extrémité de la portion cylindrique ou équivalente
25 du tube, ledit rapprochement étant effectué dans une direction sensiblement orthogonale par rapport à celle du rapprochement de l'étape b) , de manière à fermer cette seconde extrémité et à former un conteneur sensiblement tétraédrique, et
- 30 e) on répète les étapes c) et d) ou l'étape d) seule de manière à former une succession de conteneurs reliés les uns aux autres par une de leur arête avec ou sans espace entre lesdits conteneurs. La répétition de l'étape d) seule permet de former des conteneurs vides et celle des étapes c) et d) des conteneurs renfermant des particules solides en grain.

EXEMPLE 1

- On effectue la purification d'un hydrocarbure impur par adsorption sélective des impuretés. La charge d'hydrocarbures impure est introduite en continu dans une colonne de 50 centimètres (cm) de longueur et de 8,7 cm de diamètre, équipée de 20 chaînes de tétraèdres rangés côte à côte et dont l'enveloppe est en métal tissé (acier inoxydable), le contenu des conteneurs est du charbon actif sulfoné.
- 10 La charge employée est de l'heptane contenant 500 ppm en poids de Dibenzothiophène. Elle est introduite par le bas de la colonne à un débit de 1,5 l/h (litre par heure). L'effluent récupéré au sommet de la colonne est analysé. On obtient un taux de désulfuration de l'ordre de 90 %.
- 15 Ce taux est considérablement plus élevé en comparaison à celui obtenu avec les techniques conventionnelles essayées.

EXEMPLE 2

- 20 On réalise la synthèse du diméthyl-2,3 butène-2 (point d'ébullition sous pression normale 73,2 °C) par isomérisation catalytique diméthyl-2,3 butène-1 (point d'ébullition sous pression normale 56 °C). L'équilibre thermodynamique est déplacé en continu par une distillation réactive, le produit de la réaction ayant le point d'ébullition le plus élevé s'accumulant dans le fond du réacteur.

- La réaction s'effectue dans un ballon surmonté d'une colonne de 50 cm de long et 8,7 cm de diamètre, équipée de 20 chaînes de tétraèdres rangés côte à côte. Les conteneurs de chaque chaîne renferment un échangeur d'ions acides en grain servant de catalyseur pour l'isomérisation (le catalyseur employé est une résine AMBERLYST C®). Le taux de vide de la colonne catalytique est de l'ordre de 0,85.
- 30

Pour la réaction on utilise du diméthyl-2,3 butène qui est un mélange des deux isomères : diméthyl-2,3 butène-2 et diméthyl-2,3 butène-1. Ce mélange est

introduit dans le ballon et chauffé au reflux total à sa température d'ébullition ; le débit du reflux est de l'ordre de 2 l/h.

Au bout de 2 heures on récupère dans le ballon le diméthyl-2,3 butène-2 avec
5 un rendement de 98 %. Ce taux de conversion ne peut être réalisé dans un réacteur conventionnel.

REVENDICATIONS

- 1) Chaîne de conteneurs pour matériaux solides granulaires comprenant une pluralité de conteneurs individuels reliés les uns aux autres ayant chacun une
5 enveloppe fermée, perméable aux gaz et/ou aux liquides et dont les pores sont suffisamment petits pour retenir des matériaux solides granulaires, caractérisé en ce que chaque conteneur comporte quatre faces sensiblement triangulaires constituant sensiblement un tétraèdre et en ce que chaque conteneur est relié à au moins un conteneur contigu par l'une de ces arêtes par une liaison commune,
10 de préférence par une soudure commune de deux arêtes adjacentes des dits conteneurs contigus.
- 2) Chaîne de conteneurs selon la revendication 1, dans laquelle l'enveloppe des conteneurs est constituée d'un grillage ou treillis, de préférence métallique, ou
15 d'une surface métallique poreuse.
- 3) Chaîne de conteneurs selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'enveloppe des conteneurs est constituée à partir d'un matériau tissé ou non tissé choisi dans le groupe formé par les matériaux d'origine synthétique et les matériaux
20 d'origine naturelle.
- 4) Chaîne de conteneurs selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle l'enveloppe des conteneurs est formée à partir d'un tissu métallique, d'un métal déployé ou d'un métal perforé.
25
- 5) Chaîne de conteneurs selon l'une des revendication 1 à 4, dans laquelle chaque conteneur renferme une matière granulaire choisie dans le groupe formé par les catalyseurs, les résines échangeuses d'ions, les agents d'adsorption, les enzymes fixées sur un support solide, les résines échangeuses de type sulfonique, les
30 tamis moléculaires et du carbone sulfoné.
- 6) Procédé de fabrication d'une chaîne de conteneurs selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) à partir d'une bande, en matière perméable aux gaz et/ou aux liquides et dont les pores ont une taille suffisamment petite pour retenir des matériaux solides granulaires, destinée à faire l'enveloppe du conteneur, on préforme celle-ci
5 pour former un cylindre ou tube en soudant les deux côtés dans le sens du déroulement de la bande,

b) on rapproche jusqu'au contact et fixe l'une à l'autre deux demi-circonférences d'une première extrémité de la portion cylindrique ou
10 équivalente du tube formé à l'étape a) de manière à fermer cette première extrémité,

c) on introduit de la matière granulaire dans le tube formé à l'étape a), dont l'extrémité fermée au cours de l'étape b) constitue la base,
15

d) on rapproche jusqu'au contact et fixe l'une à l'autre deux demi-circonférences de la seconde extrémité de la portion cylindrique ou équivalente du tube, ledit rapprochement étant effectué dans une direction sensiblement orthogonale par rapport à celle du rapprochement de l'étape b), de manière à
20 fermer cette seconde extrémité et à former un conteneur sensiblement tétraédrique, et

e) on répète les étapes c) et d) ou l'étape d) seule de manière à former une succession de conteneurs reliés les uns aux autres par une de leur arête avec ou
25 sans espace entre lesdits conteneurs.

f) Chaîne de conteneurs selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle certains conteneurs ne contiennent pas de matériaux solides granulaires.
30

g) Utilisation d'une chaîne de conteneur, selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans le domaine de la mise en contact de fluides avec des solides, après remplissage d'au moins un certain nombre de conteneurs par l'un desdits solides.

- 9) Utilisation d'une chaîne de conteneur, selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la réalisation d'une distillation catalytique, ladite chaîne comportant un certain nombre de conteneurs renfermant un catalyseur convenable et en particulier une résine échangeuse d'ions.
- 5

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche**

FR 9202813
FA 468353

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-3 925 959 (DYKES ET AL) * colonne 9, ligne 26 - colonne 11, ligne 20; figures 21,22 * ---	1,6
A	CH-A-374 929 (SCHMIDLIN) * le document en entier * ---	1,3,4,8
A	EP-A-0 229 491 (MITSUBISHI GAS) * le document en entier * -----	1,5,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B65D
Date d'achèvement de la recherche 23 NOVEMBRE 1992		Examineur LEONG, C. Y.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant</p>		