

## Procédé de réfrigération fractionnée de fours à hydrogénation catalytique d'oxydes de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 6 juillet 1949, à 14<sup>h</sup> 47<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 9 avril 1952. — Publié le 7 juillet 1952.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

Dans l'hydrogénation catalytique des oxydes de carbone et dans d'autres réactions catalytiques exothermiques on ne saurait parvenir à une exploitation complète et uniforme des catalyseurs à contact et à des charges du four élevées, que si la température de contact ne diminue pas en direction du courant des gaz, mais, au contraire, augmente. On préfère en général un courant gazeux progressant de haut en bas à travers les couches de catalyseur afin que la paraffine à température de fusion élevée, formée lors de la synthèse, ainsi que d'autres produits liquides puissent s'écouler vers le bas, sans freinage du processus de synthèse. Pour réaliser une utilisation complète et uniforme des couches de catalyseur, la température de contact doit nécessairement, dans ces conditions, atteindre son maximum dans la partie inférieure du four.

L'inventeur a proposé dans des demandes précédentes de brevets, l'emploi soit d'agents de réfrigération à ébullition fractionnée, soit une réfrigération au moyen d'un courant de vapeur d'eau, soit encore un réchauffage additionnel de l'agent de réfrigération ce dernier agissant par adduction introduit par le bas. Il a suggéré, en particulier, un procédé de réfrigération par zones du four à synthèse, procédé dans lequel les tubes réfrigérants, ou les enveloppes réfrigérantes sont réunis en faisceaux par sections et branchés sur des collecteurs des faisceaux tubulaires séparés. La vapeur, formée grâce à la chaleur de réaction, peut être récupérée sous les pressions correspondantes, pour chaque section de refroidissement, aux températures respectives désirées, d'où il résulte une réfrigération de contact différentielle par section, c'est-à-dire fractionnée.

Dans ce dernier procédé de réfrigération il est nécessaire, soit d'équiper chaque four de synthèse de plusieurs collecteurs de vapeur, soit de réunir en parallèle autant de fours de synthèse, qu'il y a de sections de réfrigération prévues. Il en résulte un

système tubulaire très complexe et, dans le second des deux cas, l'arrêt d'un four de synthèse par exemple pour le renouvellement des masses de contact, entraîne l'arrêt de tous les autres fours, ce qui cause des chutes de production indésirables.

Selon l'invention on obtient, de la manière la plus simple, une réfrigération fractionnée, par contact, où le fluide réfrigérant traverse des tubes ou enveloppes de réfrigération en communication, ou, le cas échéant, branchés parallèlement, en procédant, comme suit : la voie de réfrigération est divisée en sections branchées en série et séparées par des résistances par étranglement, de préférence, des tuyères ou des soupapes dont l'effet consiste à maintenir la pression exercée par le fluide réfrigérant sous forme d'une gamme de pressions décroissantes par paliers dans la direction du courant de ce fluide. Lorsqu'il s'agit d'utiliser pour le procédé selon l'invention des fours de catalyse de construction en sections, on ajoute des collecteurs de faisceaux tubulaires, à chaque section de réfrigération de contact des deux côtés du four, entre lesquelles passent par faisceaux les tubes réfrigérants. Les collecteurs de faisceaux tubulaires se succédant de chaque côté du four, sont reliés entre eux par des soupapes à étranglement réglable. Une autre possibilité consiste à munir chaque faisceau de tubes séparément, du dispositif d'étranglement, selon l'invention. Les fours à tubes, où la masse de contact est contenue dans des tubes verticaux, l'ensemble de ces derniers étant enfermé dans une enveloppe résistante de réfrigération, à la pression, sont munis, pour l'application du procédé selon l'invention, de planchers de séparation que l'on réunit de façon étanche à la pression, par emboutissage, laminage, ou par soudure, aux tubes de contact. On obtient ainsi des espaces clos de circulation des agents de réfrigération, espaces groupés par l'intermédiaire de soupapes à étranglement, en une voie unique de réfrigération.

Dans le dessin annexé le procédé de l'invention est appliqué de façon plus détaillée sur un four de structure en sections.

Il est un four à catalyse par contact à structure en sections, dans lequel les gaz pour synthèse entrent par le haut, tandis que les produits de la synthèse sont récupérés à la partie inférieure. L'élimination de la chaleur de réaction s'opère au moyen d'agents de réfrigération, en phase liquide ou en phase vapeur et soumis à une pression supérieure à une atmosphère, de préférence de l'eau sous pression. Le courant du fluide de réfrigération traverse des faisceaux de tubes de réfrigération 2-6, ceux-ci traversant horizontalement les tôles de fer blanc, érigées en éléments ou surfaces de cloisonnement, des cellules de contact. Chaque tube débouche dans les collecteurs de faisceaux tubulaires 7 à 16, situés à droite et à gauche du four. Au-dessous du four à synthèse se trouve un réservoir collecteur de vapeur 17, d'où l'on récupère, par une conduite 18, la vapeur produite par le liquide réfrigérant, en particulier la vapeur d'eau. Lors des prélèvements de vapeur on introduit, par la conduite 19, du fluide réfrigérant, par exemple de l'eau de condensation.

Du réservoir collecteur 17 une pompe 20 aspire le fluide de réfrigération pour le refouler dans le collecteur de faisceaux tubulaires 7, de là le fluide s'écoule par le faisceau tubulaire 2 dans le collecteur de faisceaux tubulaires 8 lui faisant face. Du collecteur 8 le fluide réfrigérant passe dans le séparateur 21, dont l'espace pour le liquide est relié, par un clapet à étranglement 22 au collecteur de vapeur 9, dont le dôme de vapeur est relié par un clapet 23 au réservoir collecteur de vapeur 17. La vapeur, se dégageant à la suite d'absorption de chaleur, est séparée du liquide réfrigérant avant qu'elle ne passe par la valve 22 dans le collecteur de vapeur 9 et de là dans le faisceau de tubes réfrigérants 3. Cette séparation a pour but d'éviter que cette vapeur ne nuise à la transmission de chaleur ou ne produise des poches de vapeur. Du faisceau de tubes 3, le fluide réfrigérant pénètre dans le collecteur de faisceaux tubulaires 10, puis dans le séparateur 24, ce dernier laissant passer par une valve d'étranglement 25, la phase liquide du réfrigérant dans le collecteur de vapeur 11, pendant que la portion de réfrigérant se trouvant dans la phase vapeur afflue directement au réservoir collecteur 17. Partant du collecteur de faisceaux tubulaires 11, le courant de fluide réfrigérant passe ensuite, d'une manière analogue, successivement par le faisceau tubulaire 4, le collecteur de faisceaux tubulaires 12, le séparateur 27, la valve à étranglement 28, le collecteur de faisceaux 13, le faisceau 5, le collecteur de faisceaux 14, le séparateur 30, la valve à étranglement 31, le collecteur de faisceaux 15, le faisceau tubulaire 6, pour pénétrer finalement dans le collecteur de faisceaux tubulaires 16. De ce dernier il

est ramené au moyen d'un conduit 33 dans le réservoir collecteur de vapeur 17. Les valves à étranglement 29 et 32 dirigent la vapeur, formée dans les systèmes réfrigérants 4 et 5, vers le réservoir collecteur 17. Au moyen des valves 22, 25, 28 et 31 le fluide réfrigérant peut être maintenu dans les systèmes tubulaires 2, 3, 4, 5 et 6, sous une gamme de pression décroissantes à condition que la pompe 20 chasse le fluide réfrigérant, avec une pression initiale suffisamment élevée, vers les collecteurs de faisceaux tubulaires 7. Dans le faisceau tubulaire 2 règne la pression initiale du fluide réfrigérant. La valve à étranglement 22 détend ce fluide de cette pression initiale à une pression moindre, sous laquelle fonctionne le système tubulaire 3. Les valves à étranglement 25, 28 et 31 provoquent des détentes successives jusqu'à la pression finale régnant dans le faisceau tubulaire 6 et dans le réservoir collecteur de vapeur 17. Correspondant aux pressions décroissantes du fluide réfrigérant, en direction du courant de ce fluide, il s'établit de manière analogue, dans les sections de réfrigération, une gamme de températures d'évaporation du réfrigérant décroissantes par sections et en direction du courant dudit fluide réfrigérant, ce qui a pour effet de produire à l'intérieur du four une température de contact croissante par paliers de haut en bas.

Au lieu des cinq sections de contact, présentées dans le dessin à titre d'exemple, on peut travailler avec un nombre plus élevé de sections de réfrigération. Entre les différentes sections de réfrigération la température de contact finit par s'égaliser peu à peu de sorte que l'on parvient à réaliser dans les couches de catalyseur une température dont l'accroissement est uniforme de haut en bas. Les points d'étranglement utilisés selon le procédé de l'invention peuvent être appliqués aussi à l'intérieur des tubes de réfrigération, avant leur jonction avec le collecteur de faisceaux tubulaires 8, 10, 12, 14 ou 16. Un tel dispositif d'application de l'invention ne saurait fonctionner que si la résistance d'étranglement, c'est-à-dire la chute de pression et l'écart de température, entre chaque section tubulaire de réfrigération, peuvent se maintenir pendant toute la durée de l'opération continuellement constants. Si l'on désire par suite d'une fatigue du catalyseur élever progressivement la température de synthèse, il est nécessaire de disposer entre les paires de collecteurs de faisceaux tubulaires 8/9, 10/11, 12/13 et 14/15 des valves à étranglement réglables selon l'ordre du plan, présenté à titre d'exemple, au moyen desquelles la réfrigération de contact peut être adaptée aux conditions de synthèse modifiées.

Pour une hydrogénation d'oxydes de carbone, effectuée au moyen de catalyseurs au cobalt, on règle la température de l'agent réfrigérant, dans le faisceau tubulaire, situé le plus haut 6 en fonction de la durée d'utilisation du catalyseur par exemple

à 180-190° C. Si l'on emploie de l'eau sous pression ceci correspond à une pression de 10,4 à 12,9 kg/cm<sup>2</sup>. Pour le faisceau tubulaire 2, situé le plus bas, les températures de l'agent réfrigérant doivent atteindre 190 à 205° C, ce qui correspond à des pressions d'eau de 12,8 à 17,6 kg/cm<sup>2</sup>. Les systèmes de tubes de réfrigération 3, 4 et 5 fonctionnent sous des pressions d'eau limitées par ces valeurs. Un avantage particulièrement appréciable du procédé de réfrigération selon l'invention consiste en la possibilité d'imposer une courbe de température optima au four à réaction par un réglage approprié des valves à étranglement, évitant ainsi toute dépendance d'un accroissement de température soit linéaire, soit résultant de l'effet calorifique produit par les gaz. Dans le cas de l'emploi d'un four à synthèse fonctionnant avec des catalyseurs au cobalt, la pompe 20 devra surmonter une différence de pressions de 2,4 à 4,7 kg/cm<sup>2</sup> abstraction faite de la résistance due au frottement.

Dans l'hydrogénation d'oxydes de carbone effectuée au moyen de catalyseurs au fer, d'autres températures et d'autres pressions d'eau sont valables : elles se situent, par exemple entre 220-230° C à 23,6-28,5 kg/cm<sup>2</sup> de pression d'eau et 240-260° C à 34,1-47,8 kg/cm<sup>2</sup> de pression d'eau.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour la réfrigération fractionnée des fours à hydrogénation catalytiques des oxydes du carbone et autres procédés similaires de contact, au moyen de tubes de réfrigération traversant les masses de contact ou d'enveloppes réfrigérantes entourant les réactifs contenant ces masses et traversées par un agent de réfrigération liquide ou gazeux, ce procédé

étant caractérisé par les points suivants, considérés ensemble ou séparément :

1° La voie de réfrigération est divisée en tronçons, branchés en série, séparés par des résistances par étranglement, de préférence des tuyères ou des valves à étranglement et maintenant, dans la direction du courant du fluide de réfrigération, une pression de ce fluide décroissante par sections;

2° Un dispositif pour l'application du procédé consiste en l'incorporation des résistances par étranglement à chaque tube des faisceaux parallèles de conduites du fluide réfrigérant;

3° Un autre dispositif prévoit que les faisceaux tubulaires 2, 3, 4, 5, 6, soient situés par sections entre les collecteurs de faisceaux tubulaires 7, 8, 9, etc., et qu'entre ces collecteurs de faisceaux tubulaires successifs des soupapes réglables à étranglement 21, 22, 23, 24 se trouvent insérées;

4° Entre les paires de collecteurs de faisceaux tubulaires successifs 8/9, 10/11, 12/13, 14/15 des séparateurs de vapeur 21, 24, 27, 30 sont insérés, séparant la portion du liquide réfrigérant transformée en vapeur dans la section précédente de réfrigération 2, 3, 4, 5 et dirigeant cette vapeur par les valves à étranglement 23, 26, 29, 32 directement dans le réservoir collecteur de vapeur 17;

5° L'espace à fluide réfrigérant d'un four tubulaire est divisé en sections séparées par des cloisons horizontales, ces sections constituant, au moyen de l'insertion de valves à étranglement, une voie de fluide réfrigérant continue.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

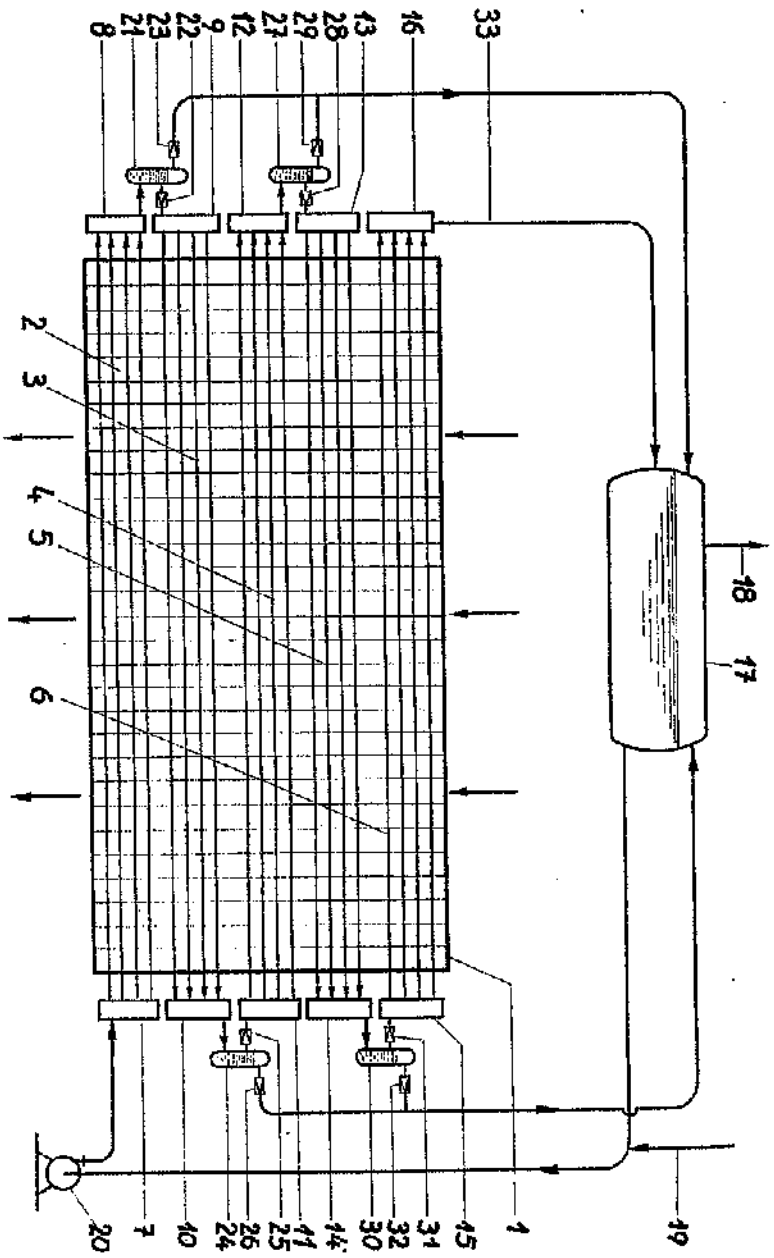
Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉVIE, André ARMENGACH et G. HOUSSARD.

N° 1.012.314

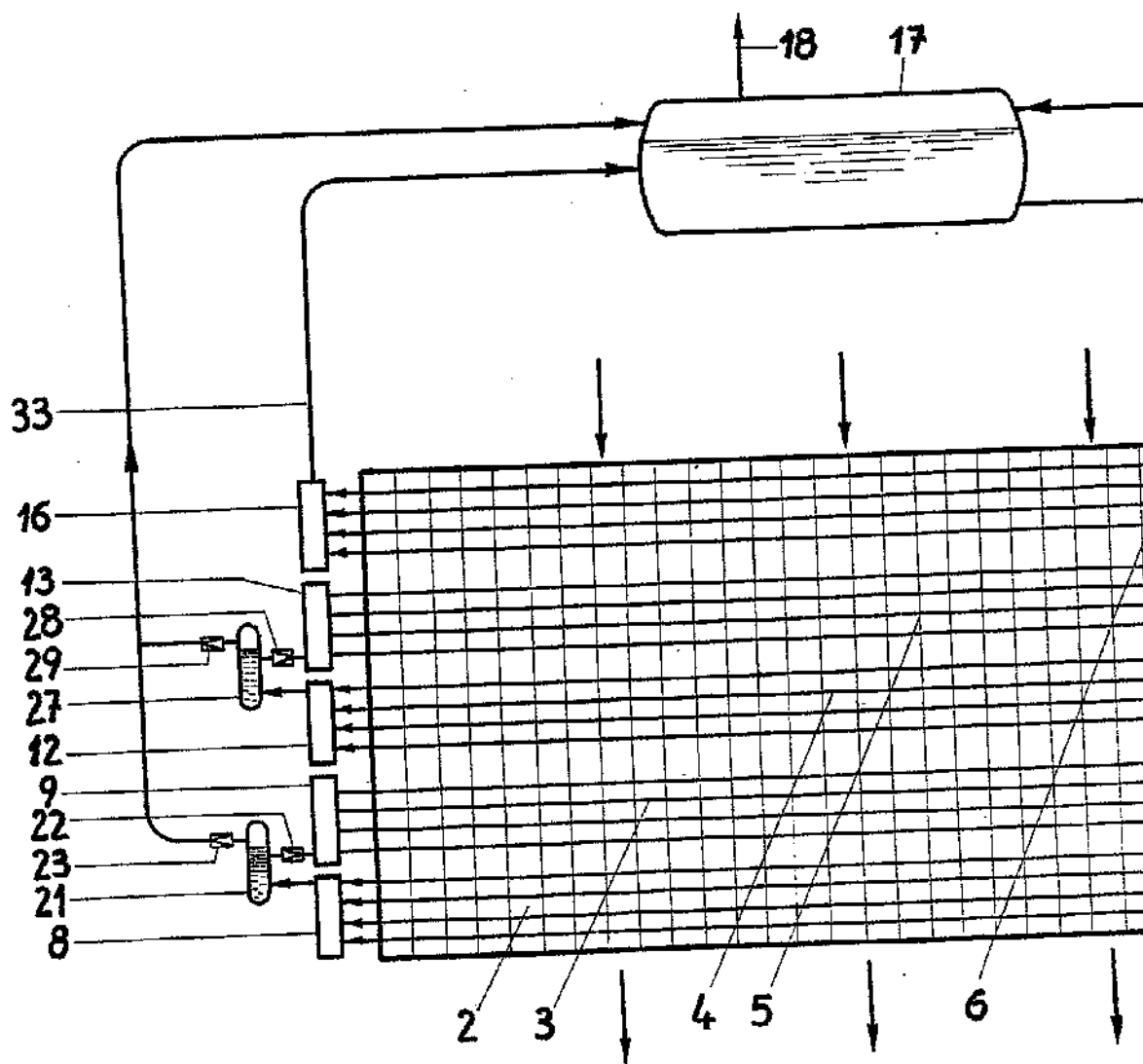
Société dite :  
Bahchemie Aktiengesellschaft

Pl. unique



N° 1.012.214

Société dite :  
Rührchemie Aktiengesellschaft



Pl. unique

gesellschaft

