



Procédé de remplissage des fours d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURCI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 24 décembre 1953, à 13^h 53^m, à Paris.

Déposé le 6 octobre 1954. — Publié le 22 mars 1955.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 24 décembre 1952,
au nom de Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.)

On sait que pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sur catalyseurs précipités, en particulier sur catalyseurs au fer, au cobalt et au nickel, on emploie généralement des masses de contact d'une grosseur de grain comprise entre 1 et 4 mm. On obtient cette grosseur de grain par exemple en formant la masse du catalyseur, préparé par précipitation de la façon connue, à l'état encore humide ou éventuellement après séchage à une teneur en eau déterminée, dans un appareil approprié, par exemple une presse à filer ou à extrusion. Les petits grains produits au cours de cette mise en forme, ainsi qu'au cours du broyage en petits morceaux et du séchage final, sont éliminés en tamisant la masse formée sur un tamis d'une finesse déterminée, par exemple d'une largeur de maille de 1 mm, c'est-à-dire qu'avant la réduction on sépare la poussière et les fines par tamisage.

On sait que la réduction ultérieure du catalyseur donne lieu à une nouvelle formation de poussière et de petits grains, provoquée par la diminution de volume se produisant au cours de la réduction, si bien qu'après réduction on a une proportion plus ou moins importante de grains dont les dimensions sont alors inférieures aux limites minima obtenues primitivement, par tamisage. De plus, en particulier pour les catalyseurs précipités et probablement en raison du caractère exothermique de la réduction, le grain peut éclater, ce qui provoque la formation d'une quantité supplémentaire de poussière et de petits morceaux. On sait enfin que la résistance mécanique d'un grain réduit est fréquemment plus faible que celle d'un grain non réduit. Il y a là une autre possibilité de formation de poussière et de petits éclats du fait des manipulations inévitables du grain réduit telles que déchargement et transvasement en caisses, passage de dispositifs de déchargement, transports.

Comme conséquence de ces trois exemples de

possibilité de formation de poussière et d'éclats au cours de la réduction de catalyseurs précipités, on observe une perte de charge plus importante après l'introduction du catalyseur réduit dans les fours de synthèse. Tandis que cette perte de charge ne constitue, spécialement pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs fixes dans les anciens fours de synthèse d'une hauteur d'environ 1 à 4 mètres, qu'un phénomène industriellement indésirable, il s'est révélé qu'avec les fours modernes plus élevés, par exemple avec des fours de 10 à 15 mètres de haut environ, elle conduisait à de très grandes complications. En outre, dans une synthèse avec une charge gazeuse plus grande du catalyseur pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, la vitesse gazeuse linéaire est alors un grand nombre de fois plus élevée que la vitesse employée précédemment dans la synthèse à l'échelle industrielle avec des catalyseurs au cobalt fixes. L'ensemble de ces deux facteurs peut provoquer selon l'espèce et la qualité du catalyseur, des pertes de charge de par exemple 5 atmosphères et davantage, atteignant ainsi des valeurs à peu près inadmissibles dans l'industrie.

Il a déjà été proposé d'intercaler, dans l'installation de remplissage, une chambre de passage avec tamis incliné, de sorte que la poussière formée lors de l'activation est tamisée avant l'entrée de la masse de contact dans les récipients à masse de contact, et qu'elle est rassemblée dans une chambre à poussière. Toutefois, dans cette installation, la section du raccord d'admission avant le tamis est plus grande que l'orifice de sortie de la chambre de tamisage.

On a constaté que, dans ces conditions, et même d'ailleurs si les deux orifices ont une section égale, l'ensemble de l'installation de tamisage se remplit de masse de contact granulaire et qu'il en résulte un tamisage relativement mauvais, et aussi, par la

pression dynamique et le frottement des grains propulsés, une nouvelle formation de poussière.

Or la demanderesse a trouvé que les pertes de charge qui peuvent se produire dans les fours à synthèse peuvent, de façon simple, être ramenées à une ampleur tolérable si l'on procède au remplissage des fours équipés de tubes de synthèse pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone — en particulier ceux d'une hauteur supérieure à 4 m et de préférence comprise entre 10 et 20 m — avec une masse de contact granulaire, en particulier une masse granulée au fer, au cobalt ou au nickel, de dimensions d'environ 0,5 à 7 mm et en particulier de 1 à 5 mm, à l'état non réduit, ce qui se fait de façon particulièrement avantageuse lorsqu'on utilise un dispositif de tamisage dans lequel la section du raccord d'admission est à peu près égale à 0,8-0,1 fois la section du raccord de remplissage après le tamis, tandis que, pendant le remplissage, on fait passer un faible courant de gaz dans l'installation de remplissage. Cela assure, dans tous les cas, un écoulement parfait de la masse de catalyseur, et la poussière existant dans la masse, ainsi que les petits grains, sont éliminés avec certitude. On a reproduit sur le dessin ci-joint quelques exemples de constructions appropriées.

Le gaz que l'on fait passer dans le dispositif de tamisage pendant l'introduction du catalyseur sera, de préférence, un gaz inerte, par exemple l'anhydride carbonique ou l'azote. Le mieux est de faire passer ce gaz en un courant transversal ou à contre-courant par rapport au mouvement de descente du catalyseur. On a ainsi une élimination particulièrement efficace de la poussière. Il est bon que la vitesse linéaire du gaz au lieu de contact avec le catalyseur soit d'environ 1 à 100 cm par seconde, et avantageusement de 10 à 50 cm par seconde environ. Au-dessous de cette limite, l'effet obtenu est faible, et au-dessus il peut déjà parfois se produire un entraînement du grain de contact. Les moyens mentionnés jusqu'à présent peuvent être spécialement employés avec des catalyseurs sans support, principalement des catalyseurs au fer, au cobalt et au nickel, mais également avec des catalyseurs contenant des proportions plus ou moins importantes de substance-support comme le kieselguhr, les terres activées, l'oxyde d'aluminium, etc.

Il s'est d'autre part montré particulièrement favorable, en combinaison avec ce procédé de remplissage, d'enlever l'excès de catalyseur se trouvant à la partie supérieure des tubes, après remplissage des fours, non par un moyen manuel, par exemple par balayage, grattage ou râclage, mais à l'aide d'un courant de gaz inerte. On a reconnu qu'une partie non négligeable de la perte de charge devait être attribuée au fait qu'une manipulation

sans précaution de l'excès de catalyseur situé à la partie supérieure des tubes, et dont la présence est difficile à éviter malgré un remplissage soigneux, provoque une formation supplémentaire de poussière conduisant à une perte de charge pouvant atteindre plusieurs atmosphères avec un grain relativement peu résistant ayant tendance à se désagréger facilement. En éliminant par un gaz inerte les petits grains et surtout la poussière éventuellement formée, on peut supprimer presque totalement cette perte de charge.

Enfin, une autre protection du grain du catalyseur est encore possible au cours du remplissage, spécialement avec des compartiments de réaction élevés. On a trouvé que l'on pouvait travailler de façon particulièrement favorable si les tubes de synthèse contenaient, pendant l'introduction du catalyseur réduit, un liquide, par exemple des hydrocarbures provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, dont le ménisque ne s'élève pas au cours du remplissage à plus de 10 cm, et mieux à plus de 100 cm de la partie supérieure des tubes. Mais on a reconnu que si l'on ne prenait pas l'une des mesures indiquées plus tard, et surtout si l'on ne prenait pas l'ensemble de ces mesures, ce mode de remplissage en présence d'un liquide n'apportait, dans les conditions les plus favorables, aucune amélioration, et conduisait la plupart du temps à une perte de charge encore accrue. L'explication en est qu'en présence de quantités même faibles de poussière ou de petits grains de dimensions inférieures à 0,5 mm et principalement à 0,1 mm, la grande différence des vitesses de sédimentations provoque dans les couches supérieures un enrichissement considérable en poussière, ce qui conduit à une perte de charge supplémentaire ainsi que le montrent les mesures.

Si maintenant l'on prend ces dispositions en les combinant entre elles, le catalyseur introduit ne contient alors ni poussière ni éclats. La vitesse de sédimentation des particules de catalyseur est alors presque absolument uniforme. Un enrichissement en poussière tel qu'il vient d'être décrit se trouve totalement exclu et avec lui la possibilité d'une perte de charge supplémentaire. Mais il s'ajoute à cela l'avantage qu'en comparaison avec un mode de remplissage sans liquide, la faible vitesse de descente permet de n'exiger du grain réduit aucune tenue mécanique, et l'on n'a ainsi, même avec des compartiments de réaction élevés, aucune formation supplémentaire de poussière ni d'éclats par les chocs sur les parois et sur le fond pendant le remplissage. Avec des compartiments de réaction non remplis de liquide, en particulier avec des compartiments élevés, par exemple d'une hauteur de 10 à 15 m, les chocs des grains sur le tamis du réacteur, ainsi que leurs chocs latéraux, pendant la chute dans le tube, ne permettent pas d'éviter une

formation plus ou moins importante de poussière et de petits éclats.

Il est avantageux de veiller à ce que le liquide ne s'élève pas dans le réacteur à plus d'environ 1 m au-dessous de la partie supérieure des tubes. Le niveau du liquide s'élevant par l'introduction du catalyseur, il est nécessaire d'évacuer de temps en temps par le bas une partie de ce liquide. Afin d'éviter d'une façon sûre un contact du liquide avec les éclats et la poussière pouvant éventuellement se trouver à la partie supérieure des tubes, un débordement de ce liquide est à exclure de façon absolue. Le niveau liquide peut s'élever au maximum à environ 10 cm de la partie supérieure des tubes.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé de remplissage de fours réactionnels munis de tubes de synthèse, en particulier de fours élevés d'une hauteur supérieure à 4 m, par exemple de 10 à 20 m, à l'aide de catalyseurs précipités réduits, en particulier de catalyseurs au fer, au cobalt et au nickel, d'une grosseur de grain de 0,5 à 7 mm, et en particulier de 1 à 6 mm, pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone avec éli-

mination immédiate de la poussière du catalyseur par un dispositif de tamisage, procédé caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On emploie un dispositif de tamisage dont la tubulure d'entrée avant le tamis possède une section transversale comprise entre les 8/10 et le 1/10 de la section transversale de la tubulure d'introduction après le tamis;

2° On envoie dans le dispositif d'introduction, pendant le remplissage, un faible courant gazeux, à une vitesse de 1 à 50, avantageusement de 5 à 25 cm;

3° Le remplissage des fours terminé, on enlève l'excès de catalyseur de leur partie supérieure à l'aide d'un courant de gaz inerte;

4° Les tubes de synthèse sont remplis d'un liquide, de préférence d'hydrocarbures provenant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, dont le ménisque ne s'élève pas au cours du remplissage à plus de 10 cm et mieux à plus de 100 cm de la partie supérieure des tubes.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
et Société dite : LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK.

Par procuration :

C. BEAU DE LOMÉNIS, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.

№ 140254

Бюблер, Аппарат для
Лунг Осушитель для

В. Лунг

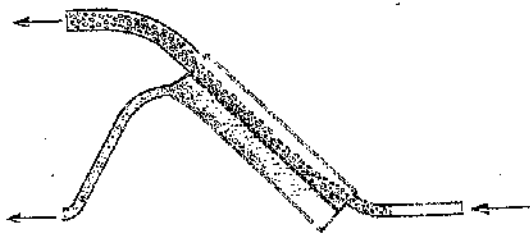


Fig. 1



Fig. 2

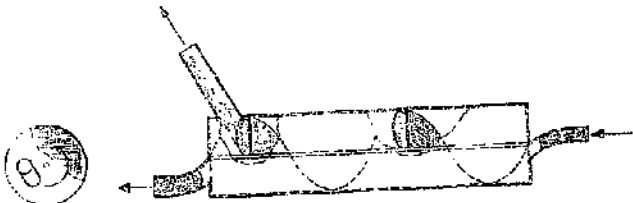


Fig. 3

N^o 1.080.804

Sc
Stuhreheime Aktien
Lurga Gesellschaft

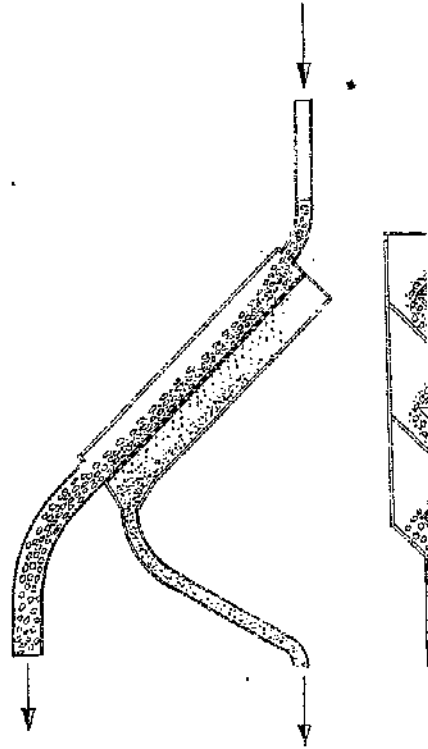


Fig. 1

Fi

Société dite :
Eularchemie Aktiengesellschaft et Société dite :
Lurgi Gesellschaft für Wärmechnik m. b. H.

Pl. unique

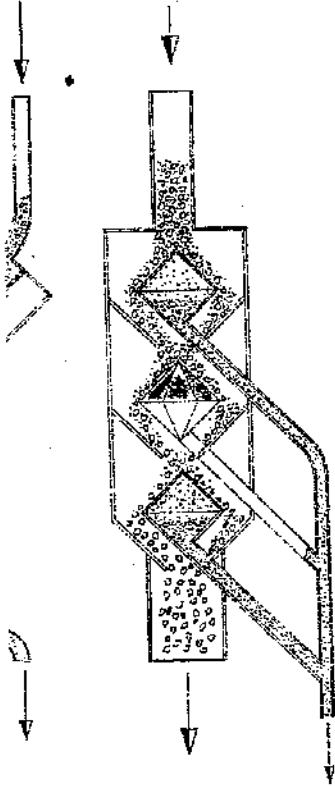


Fig. 2

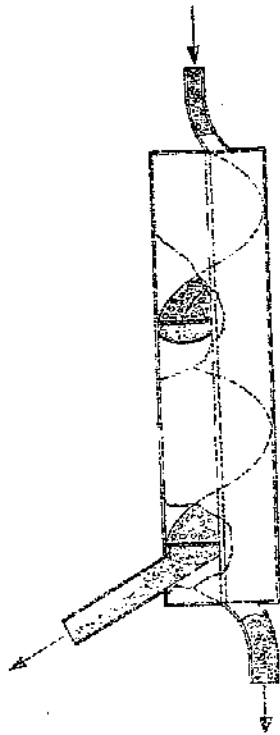


Fig. 3

