

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.



N° 870.212

1693

Procédé et fours pour produire, par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE KOOLWATERSTOFFEN SYNTHESE MAATSCHAPPI (INTERNATIONAL HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY) résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 21 février 1941, à 14^h 52^m, à Paris.
 Délivré le 5 décembre 1941. — Publié le 5 mars 1942.

Dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en vue de produire des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, hydrogénation qui d'une part. comporte un considérable dégagement de chaleur et d'autre part exige toutefois que la température de réaction soit très exactement maintenue, une importance capitale s'attache à l'élimination rapide et complète de la chaleur de réaction engendrée.

A cet effet on emploie déjà des fours que traversent des faisceaux tubulaires parcourus par un agent réfrigérant approprié. On a déjà proposé de tels fours de synthèse équipés de faisceaux tubulaires disposés aussi bien horizontalement que verticalement.

En ce qui concerne les tubes disposés horizontalement, on en a aussi employé, de section elliptique ou polygonale notamment rhombique (tubes profilés) de façon telle que les faces extérieures des tubes se trouvaient partout à la même distance. La couche de catalyseur présentant ainsi partout la même épaisseur, on doit en principe obtenir une élimination aussi uniforme et rapide que possible de la chaleur.

La disposition verticale des tubes éliminateurs de chaleur offre des avantages con-

sidérables, en ce que d'une part la chaleur est horizontalement répartie de façon uniforme et d'autre part que la masse du catalyseur s'applique de façon partout également serrée. Il existe toutefois cet inconvénient que, l'appareil étant disposé verticalement, on ne peut que très difficilement introduire le catalyseur et l'évacuer.

Or on a trouvé qu'on peut obtenir des avantages considérables en employant des fours à tubes réfrigérants disposés verticalement dans lesquels on introduit le catalyseur par le bas, le récipient étant tourné sans dessus-dessous, après enlèvement du plancher obturateur.

On a constaté que des tubes réfrigérants à section elliptique ou polygonale (tubes profilés) sont également avantageux lorsqu'ils sont disposés verticalement.

Dans ce qui suit on va décrire deux formes d'exécution d'un four suivant l'invention, qui se différencient en ce que pour l'une les ouvertures d'introduction et d'évacuation du catalyseur se trouvent à des côtés opposés du four tandis que pour l'autre c'est par la même ouverture que le catalyseur est introduit et évacué. Il va sans dire que l'invention ne se limite pas à ces deux seules formes.

Prix du fascicule : 10 francs.

Sous sa première forme d'exécution l'invention propose un four de synthèse dans lequel la réfrigération s'effectue au moyen de tubes fermés en bas auxquels l'agent réfrigérant parvient par des tubes intérieurs. Le tube intérieur se prolonge dans chaque cas jusqu'au fond du tube extérieur et lui amène froid le liquide assurant l'échange de chaleur, par exemple de l'eau ou de l'huile.

Dans les espaces annulaires compris entre les tubes intérieur et extérieur remonte l'agent réfrigérant échauffé et parfois vaporisé qu'on évacue ensuite par l'intermédiaire d'une chambre collectrice.

Ce premier exemple d'exécution d'un four à synthèse suivant l'invention est représenté aux fig. 1 à 9 des dessins ci-annexés, où :

La fig. 1 est une coupe longitudinale du dit four à synthèse.

Les fig. 2 à 4 représentent des détails des tubes réfrigérants utilisés.

Les fig. 5 et 6 montrent l'installation du four dans le bâtiment de synthèse, tandis que

Les fig. 7 à 9 expliquent comment on introduit et l'on évacue le catalyseur.

Le four à synthèse se compose de l'enveloppe 1 qu'obturent en bas un cône de tôle 2 et en haut un couvercle rapporté 3. Sur la bride supérieure 4 de l'enveloppe du four repose la plaque tubulaire 5. Elle est percée d'un nombre convenable de trous dans lesquels sont mandrinés les tubes réfrigérants profilés 6. Au-dessus de la plaque tubulaire 5 est fixée dans le couvercle 3 du four une seconde plaque tubulaire 7. C'est dans celle-ci que sont mandrinés les tubes 8 servant à amener l'agent réfrigérant.

A leur extrémité inférieure 9 les tubes 6 sont obturés en calotte ou en pointe. Au-dessous des extrémités des tubes est disposée une plaque perforée 10 dont les trous correspondent à la position des tubes 6. Sur la plaque perforée 10 repose une plaque 11 formant tamis. Elle empêche la chute du catalyseur réparti dans l'enveloppe 1 entre les tubes refroidisseurs 6. Au-dessus de la masse du catalyseur une plaque perforée 12 maintient les tubes refroidisseurs 6 dans leur position convenable.

Le mélange gazeux destiné à réagir arrive par le raccord tubulaire 13 et parcourt de

haut en bas la masse du catalyseur. Les produits de synthèse formés s'échappent en même temps que les gaz résiduels subsistants par l'ouverture 14 du fond. Ce mode de conduite des gaz est particulièrement avantageux parce que de cette façon les produits formés ne demeurent pas inutilement longtemps en contact avec la couche de catalyseur à haute température.

Les agents réfrigérants utilisés, par exemple l'eau ou l'huile, affluent par le raccord tubulaire 15 que présente le couvercle 3 de l'appareil. Ils arrivent à la plaque tubulaire 7 et, de là, dans les tubes d'amenée 8. Ceux-ci conduisent l'agent réfrigérant presque jusqu'à l'extrémité inférieure 9, obturée par soudure autogène, des tubes réfrigérants 6. Il se produit là une inversion du sens de l'écoulement, et le liquide échauffé ou vaporisé dans une large mesure remonte. Il se rassemble au-dessus de la plaque 5 et il est évacué par la conduite 16.

Les fig. 2 à 4 montrent le détail de construction des tubes réfrigérants 6 et des tubes d'amenée 8.

Le tube 6 présente dans sa région supérieure une section circulaire, ce qui permet de le mandriner dans la plaque tubulaire 5 de façon rigoureusement étanche aux liquides. Dans leur partie inférieure ces tubes 6 prennent une section polygonale. On emploiera utilement une section hexagonale aplatie et arrondie aux angles telle que la montre la fig. 4. De cette manière la chambre à catalyseur constituée entre les faces extérieures des tubes réfrigérants se trouve partout à la même distance de ces surfaces.

La diminution de densité de l'agent réfrigérant qui remonte entre les tubes extérieur et intérieur, diminution résultant de l'échauffement ou de la vaporisation partielle de l'agent, favorise la circulation du liquide et assure un effet réfrigérant particulièrement intense.

Ainsi que le montrent les fig. 5 et 6, les fours à synthèse sont utilement disposés par rangées dans un bâtiment à fours équipé d'appareils transporteurs convenables. La coupe verticale qu'on voit sur la fig. 5 permet de reconnaître par exemple quatre rangées de fours de synthèse 17 à 20. Ils sont érigés de part et d'autre d'un couloir de ser-

vice central 21. La fig. 6 est la vue en plan correspondante.

Les positions de four schématiquement représentées aux fig. 7 à 9 permettront de 5
15 décrire avec plus de détails les opérations que comportent l'évacuation de la substance catalytique et sa réintroduction.

Lorsque, le catalyseur d'un four à syn-
10 thèse étant fatigué ou devenu inutilisable, il est nécessaire de remplacer le four, on route de préférence ce dernier dans une salle de manipulation spéciale. Là on enlève la partie supérieure 22 du four à laquelle est assujetti le faisceau de tubes réfrigérants (fig. 7). On soumet alors ce dernier aux opérations habituelles de nettoyage et de détertion à chaud.

Quant au catalyseur qui demeure à l'intérieur du récipient, on le vide par retournement de l'appareil. A cet effet, on coiffe ce 20
dernier d'une trémie convenable 23 grâce à laquelle, à l'abri d'actions indésirables de la part de l'air, la masse catalytique peut être vidée dans un récipient approprié 24.

L'introduction de la substance catalytique de remplacement s'effectue alors que l'appareil occupe la position visible à la fig. 9.

On replace d'abord le faisceau tubulaire 22 dans le four à synthèse (voir la fig. 7) 30
et puis on renverse ce dernier. Cela fait, on enlève le fond 2 de l'appareil, clairement visible à la fig. 1, la plaque-tamis 11 et la plaque perforée 10. La chambre à catalyseur est dès lors librement accessible. On la remplit alors d'en haut, par l'extrémité du four 35
qui constitue le bas en position normale, et avec les précautions nécessaires avec du catalyseur neuf utilement granulé, en veillant à ce que le remplissage soit complet, puis on 40
égalise la surface de la masse catalytique. On replace ensuite la plaque-tamis 11 et la plaque perforée 10. Enfin, on repose le fond 2 du four et l'on replace l'appareil dans sa position normale. Le four à synthèse est dès 45
lors prêt à resservir et on le ramène de la salle de recharge dans le bâtiment des fours au moyen de l'appareil transporteur prévu.

Un avantage particulier de ce type de four, abstraction faite de la facile accessibilité de tous les organes essentiels, réside 50
en ce qu'aucune des régions mandrinées des tubes n'entre en contact avec le catalyseur.

L'appareil décrit peut s'employer de façon particulièrement avantageuse pour la synthèse sous pression, pour laquelle on peut 55
utiliser des pressions de l'ordre de 10, 20, 50 atmosphères ou plus.

Les fig. 10 et 11 représentent la seconde forme d'exécution du four suivant la présente invention. 60

La fig. 10 en est une coupe longitudinale tandis que

La fig. 11 montre une forme particulièrement avantageuse de la section du tube.

Dans un four à synthèse (fig. 10) sont 65
disposés des tubes réfrigérants 2 orientés de haut en bas. Le catalyseur granulé se trouve de toutes parts également tassé contre les faces des tubes. Une plaque-tamis sous-jacente 12 empêche le catalyseur de s'échapper. 70
Il n'y a pas à craindre que des vides nuisibles se forment lors de l'introduction du catalyseur en poussière ou en granules. Les gaz qui doivent réagir arrivent par le raccord tubulaire 3 tandis que les produits de syn- 75
thèse sont évacués par 4. Par un raccord tubulaire 5 on amène par l'intermédiaire de la chambre 6 l'agent réfrigérant nécessaire, de l'eau par exemple, aux tubes réfrigérants. Les vapeurs de l'agent réfrigérant et celui 80
qui s'est simplement échauffé s'échappent par 7.

Pour vider la chambre à catalyseur 9 on enlève le fond comportant l'orifice de sortie 4, puis la plaque-tamis 12. Il est facile en- 85
suite, par un mouvement de secousse approprié, d'évacuer à travers les tubes le catalyseur usé. L'introduction du catalyseur neuf s'effectue en sens opposé. On retourne d'abord le four à synthèse après quoi, à tra- 90
vers les tubes 8, on introduit la composition catalytique. Lorsque le degré de plein voulu a été atteint on replace la plaque 12 et ensuite le fond de sortie 4. Cela fait, on ramène dans sa position normale le four désor- 95
mais prêt à fonctionner.

Dans le cas de la forme de section visible à la fig. 11 il y a intérêt à ce que les parois latérales 1 des tubes soient légèrement incurvées vers l'intérieur. Sous cette forme elles 100
résistent mieux à la pression régnant à l'intérieur des tubes, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de paroi de ces derniers. Il en résulte d'une part un meilleur transfert de

la chaleur et d'autre part une économie de métal qui n'est pas négligeable.

RÉSUMÉ :

1° Four pour la production d'hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone et dans lequel les tubes réfrigérants sont disposés verticalement, caractérisé en ce que l'introduction du catalyseur s'effectue après enlèvement du fond obturateur et d'en bas, le réservoir étant en position retournée.

2° Les ouvertures pour l'introduction et l'évacuation du catalyseur se trouvent aux extrémités opposées du four.

3° L'ouverture est la même pour l'introduction et d'évacuation du catalyseur.

4° On emploie des tubes réfrigérants de section elliptique ou polygonale disposés verticalement.

5° Les ouvertures d'introduction et d'évacuation étant distinctes, le four est constitué par un récipient ou corps sur lequel repose une plaque tubulaire dans laquelle sont mandrinés des tubes réfrigérants fermés à leur partie inférieure et auxquels le liquide réfrigérant arrive par des tubes d'amenée de

diamètre plus faible assujettis à une plaque tubulaire placée un peu plus haut, tandis que le liquide échauffé ou vaporisé s'échappe au-dessus de la plaque tubulaire des tubes réfrigérants de la chambre annulaire comprise entre les tubes intérieur et extérieur, le gaz à synthèse parcourant de haut en bas l'espace compris entre les tubes réfrigérants et rempli de catalyseur, pour s'échapper d'en bas par une plaque perforée et une plaque-tamis.

6° Les tubes réfrigérants ont des parois latérales légèrement incurvées vers l'intérieur.

7° Procédé pour produire par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone des hydrocarbures dont la molécule renferme plus d'un atome de carbone, consistant à utiliser un four construit suivant les indications données aux paragraphes précédents.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE
KOOLWATERSTOFFEN
SYNTHESE MAATSCHAPPI (INTERNATIONAL
HYDROCARBON SYNTHESIS COMPANY).

Par procuration :

BLÉRY.

Советская фирма
И. В. Интернационале Экспорттрест
Синтеза Металлов
(International Hydromet Synthesis
Company)

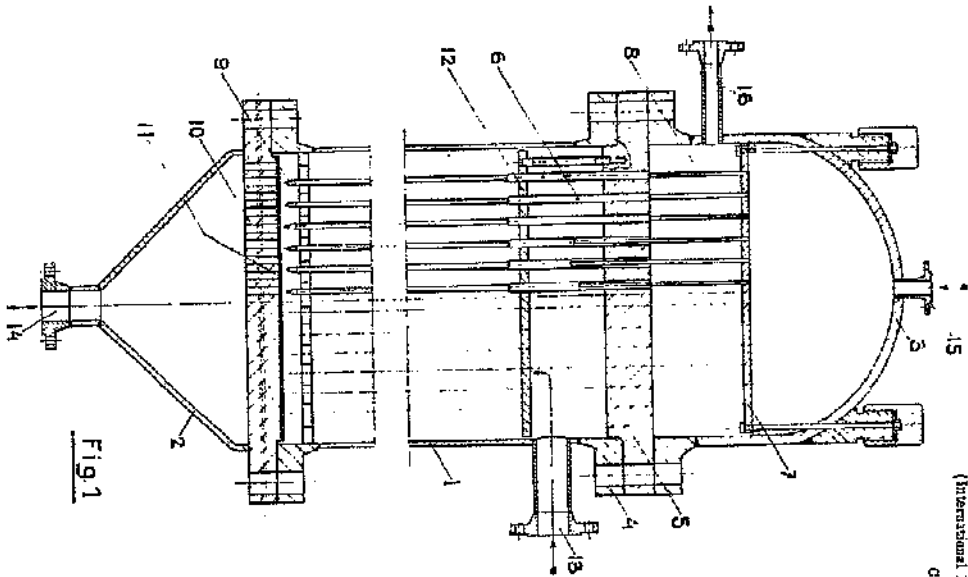


FIG. 1

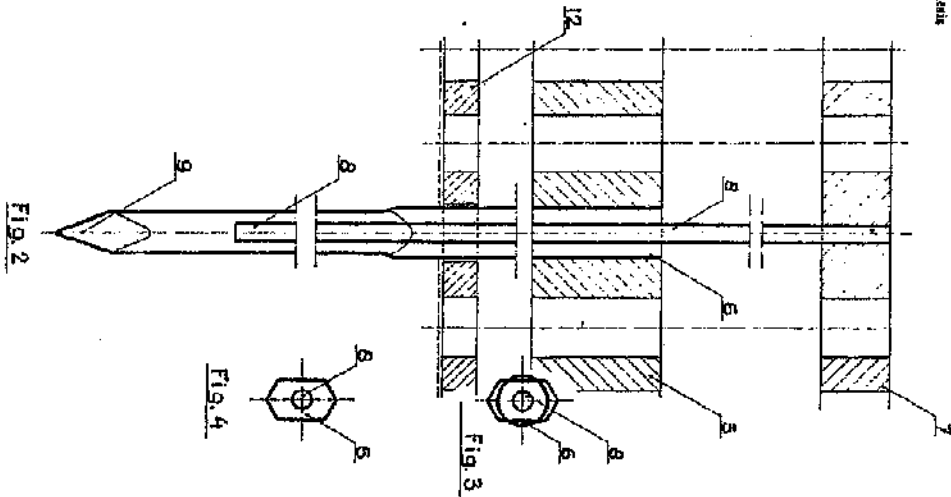


FIG. 2

FIG. 3

FIG. 4

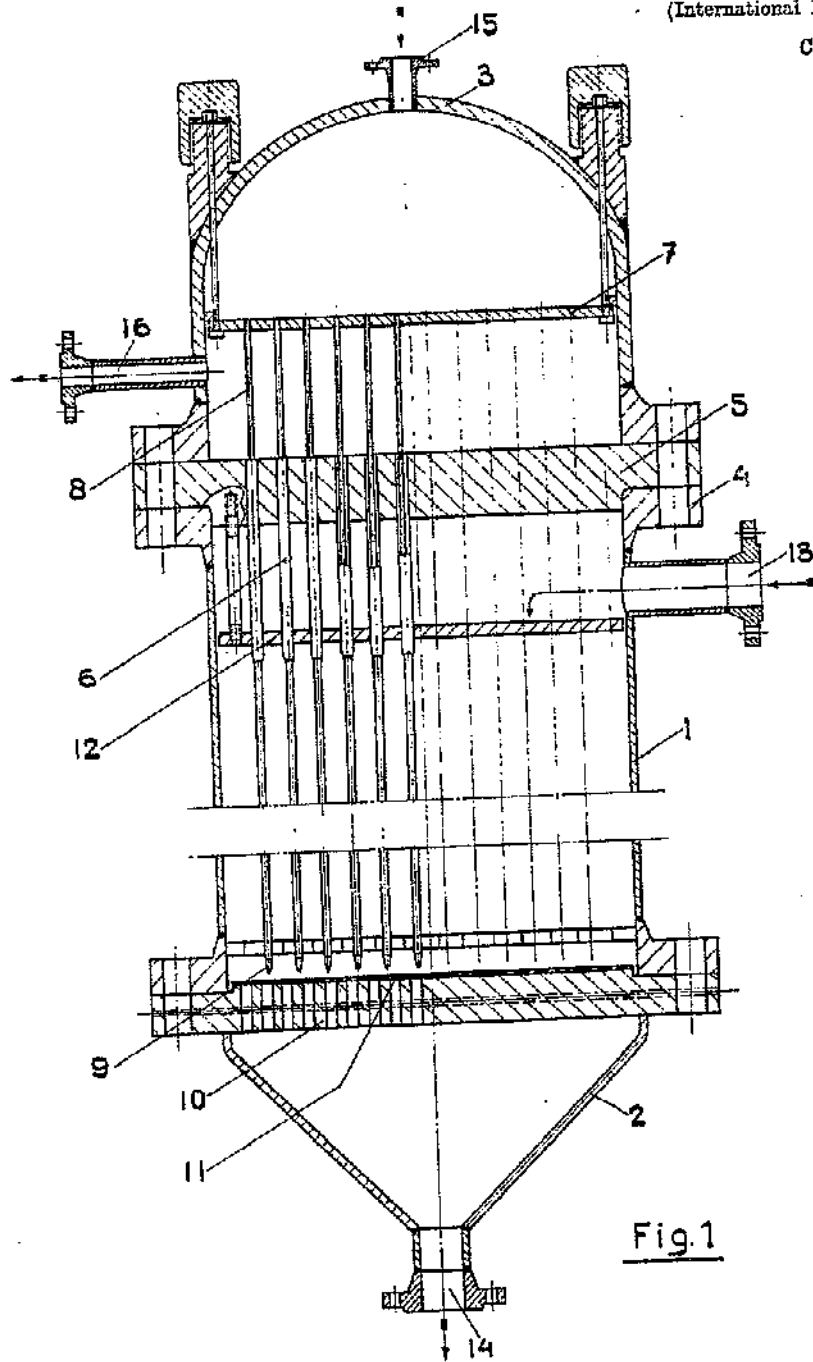
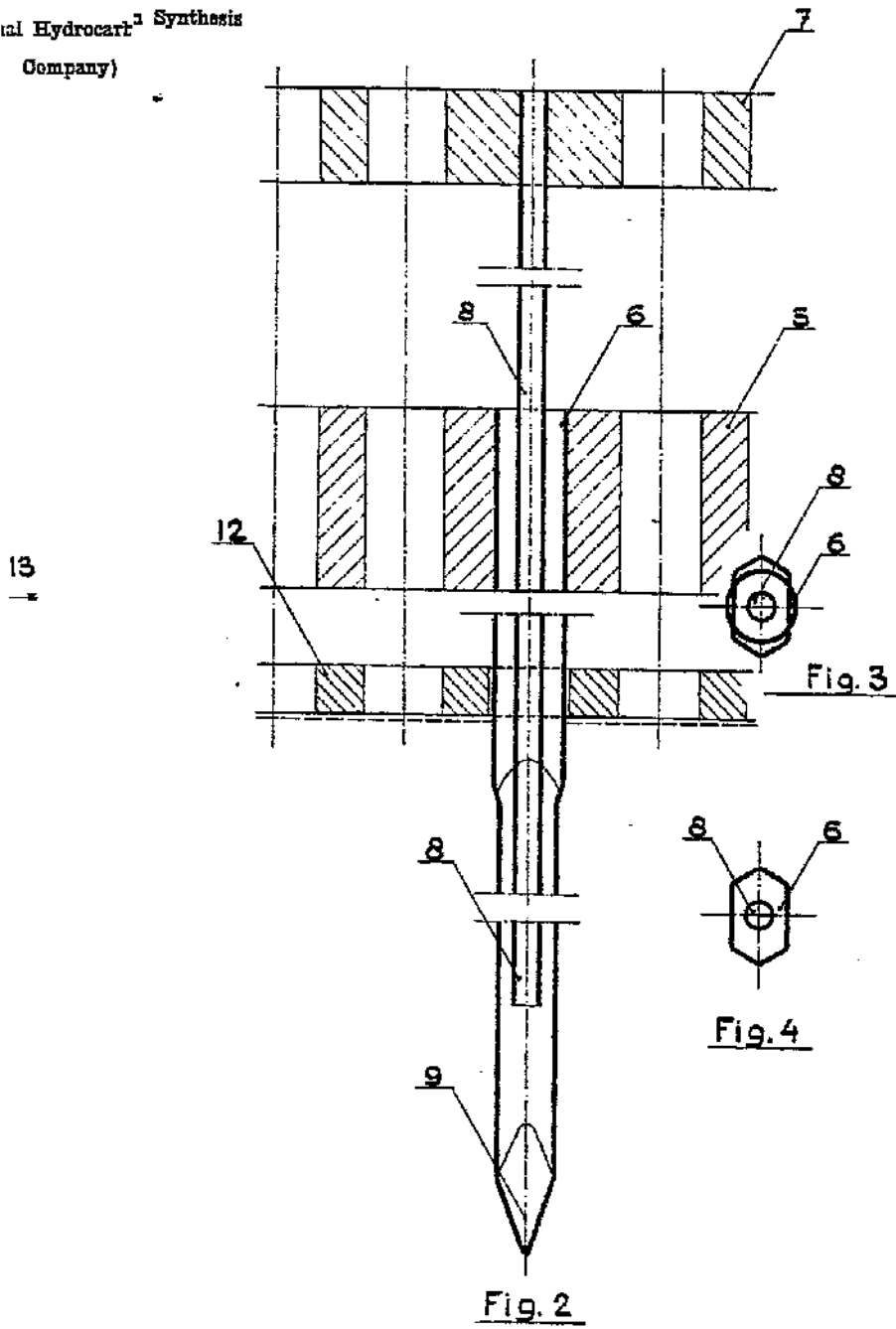


Fig.1

Société dite
nationale Koolwaterstoffen
Maatschappij
voor Synthetische
Koolwaterstoffen
(Company)

2 planches. — Pl. I



N. V. Inzhenernoye Kholovostroyeniye
Soyuznoye Karkashipoye
(Inzhenernoye Hiyestroyeniye Soyuznoye
Dobroye)

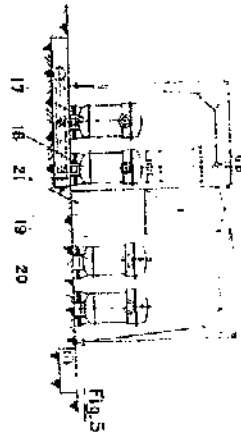


Fig. 5

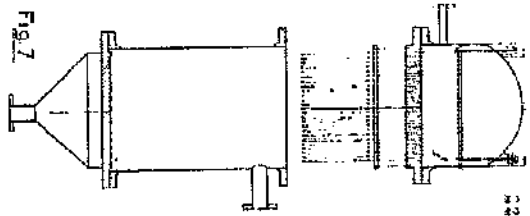


Fig. 7

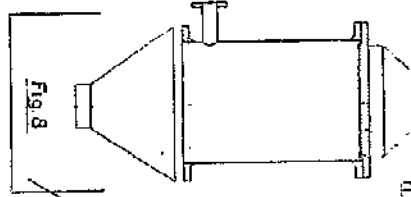


Fig. 8

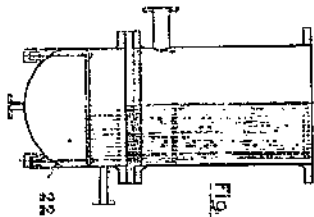


Fig. 9

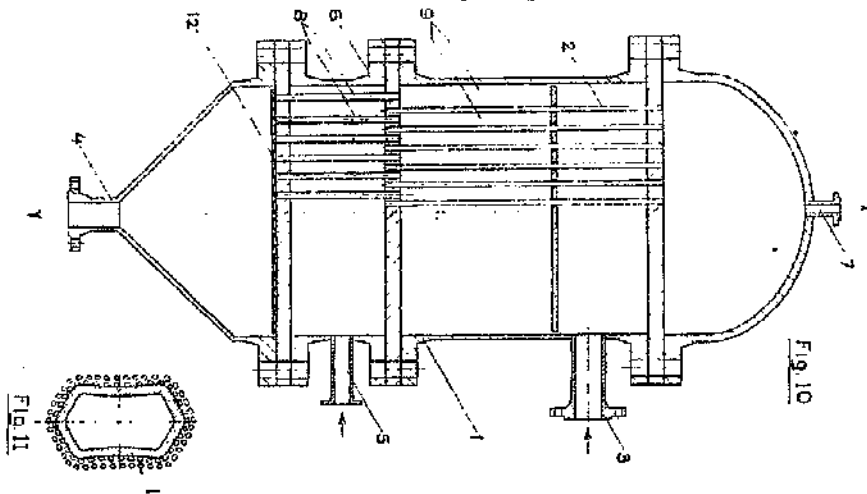


Fig. 10

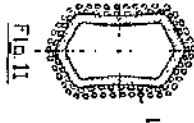


Fig. 11

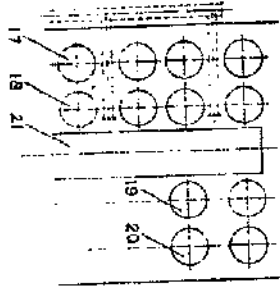
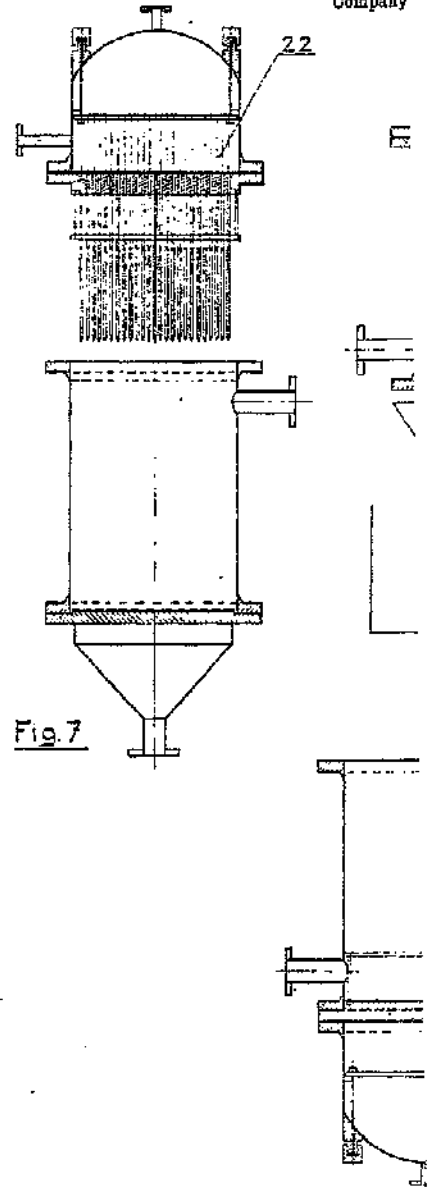
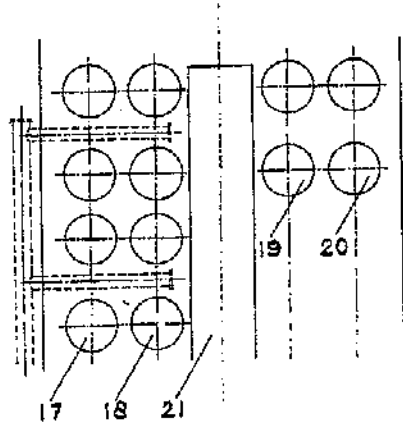
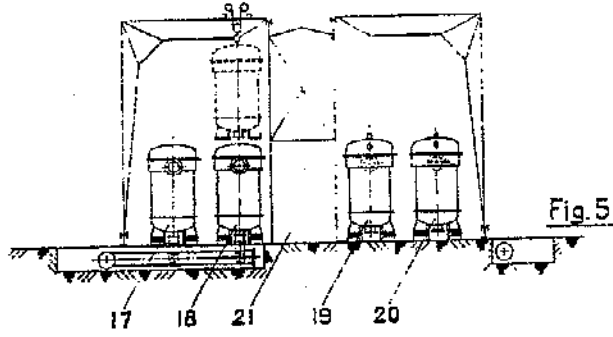


Fig. 6



Société d'exploitation
tionale Koolwaterstoffen
ese Maatschappij
(Hydrocarbon Synthesis
Company)

2 planches. — Pl. II

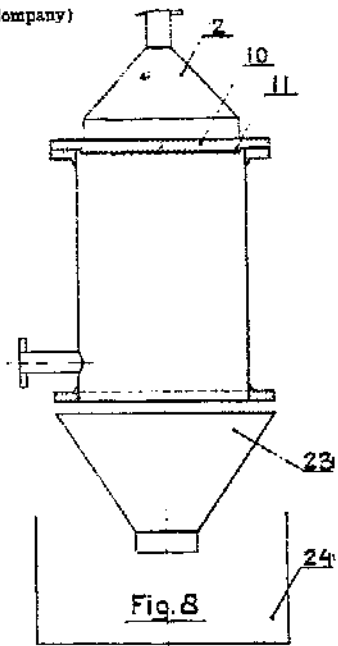


Fig. 8

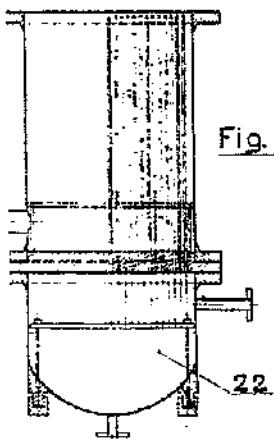


Fig. 9

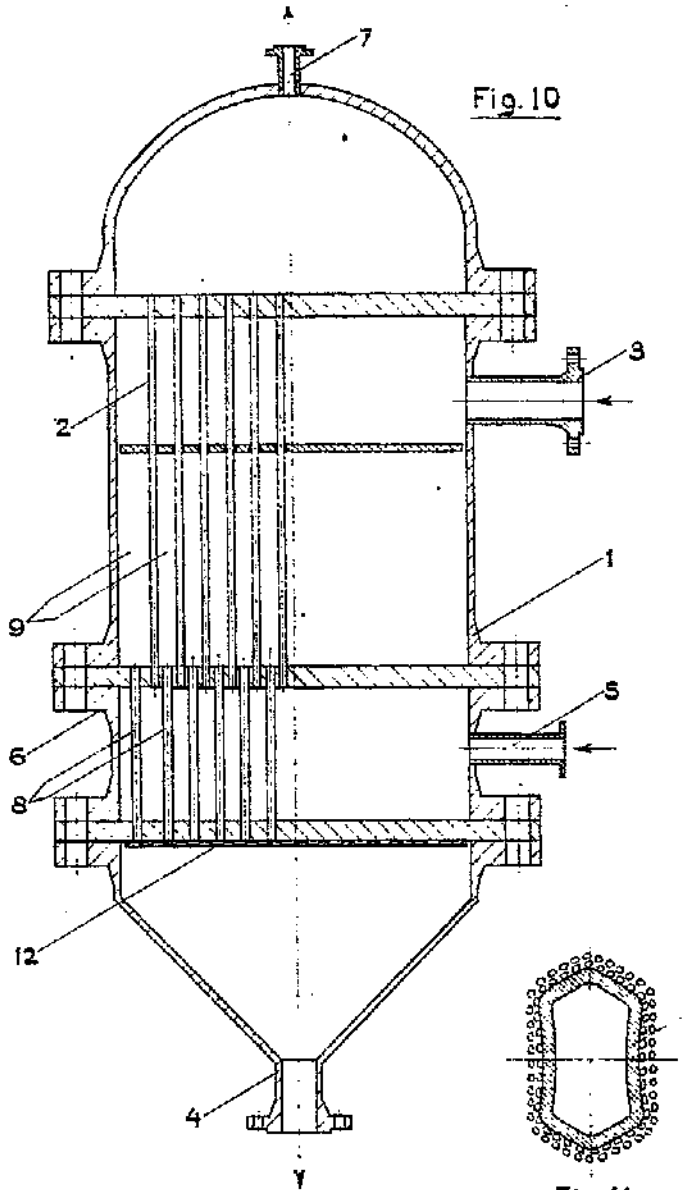


Fig. 10

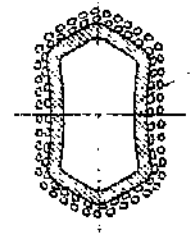


Fig. 11