

Procédé pour le refroidissement des fours pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 31 janvier 1950, à 13^h 15^m, à Paris.

Délivré le 12 mars 1952. — Publié le 30 mai 1952.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 14 mars 1949. — Déclaration du déposant.)

L'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone est, du point de vue technique, conduite de telle sorte que les gaz de synthèse traversent les charges de catalyseur de haut en bas. Cette direction du courant gazeux présente, si l'on tient compte de ce que les produits de synthèse sont en partie liquides, l'inconvénient suivant : il ne se produit un taux intéressant de transformation des gaz que dans les couches supérieures du catalyseur. En conséquence, les couches supérieures du catalyseur, ont constamment une température plus élevée que les couches inférieures, malgré une bonne circulation du fluide de refroidissement. Par suite, les gaz de synthèse déjà épuisés ne sont encore transformés, dans la partie inférieure, que dans une faible mesure. Ainsi il serait avantageux de travailler, dans la partie supérieure, à une température moins élevée, et, dans la partie inférieure, à une température plus élevée. De cette manière, on obtiendrait une utilisation plus régulière du catalyseur et un rendement plus élevé du four.

On a cherché à obtenir, dans les couches inférieures du catalyseur, une température plus élevée par l'emploi de fluide de refroidissement se composant d'un mélange de différents hydrocarbures à haut point d'ébullition. Par l'emploi de tels mélanges, il s'établit par fractionnement, dans la colonne de fluide de refroidissement, une série de couches, de telle sorte que les couches inférieures bouillent à des températures plus élevées que les couches supérieures. Etant donné que la chaleur de réaction dégagée dans le procédé de synthèse est absorbée par la chaleur de vaporisation à la température de vaporisation correspondante, les couches de catalyseur peuvent ainsi être maintenues à des températures différentes.

Cette méthode de refroidissement du catalyseur, avec une température fonction de la position de la couche de catalyseur, présente cepen-

dant un défaut sérieux. Le retour des fractions vaporisées présente des difficultés lorsqu'il s'agit de mélanges d'hydrocarbures n'ayant pas un point d'ébullition unique, ce qui concerne le maintien à un niveau correct des couches primitives. Dès qu'il se produit, dans le fluide de refroidissement, des tourbillons par exemple, par suite de section de passage trop étroites il n'est plus possible de maintenir, dans le fluide de refroidissement, l'écart de température dérivé du point de vue de la technique de marche. Pour éviter les courants tourbillonnaires on ne peut travailler qu'avec une circulation lente du fluide de refroidissement et avec une intensité limitée de vaporisation.

Suivant l'invention on obtient une température de catalyse, fonction de la hauteur de la couche de catalyseur, très simplement, et avec une marche très sûre, en particulier indépendante des débits éventuels en employant comme fluide de refroidissement des liquides dont la fraction, qui se vaporise, se compose d'un corps unique ou présente un point d'ébullition unique, ce point d'ébullition variant, pour des différences relativement faibles de la pression hydrostatique ou osmotique, de telle sorte que l'écart entre celui des couches inférieures et celui des couches supérieures du fluide de refroidissement se trouvant dans le four à catalyse est suffisant par exemple 5-20°. Le gradient de température régnant dans le catalyseur, c'est-à-dire l'augmentation de la température dans le sens du courant gazeux est alors, pour une même pression, fonction de la nature du fluide de refroidissement et du niveau hydrostatique dudit fluide dans le four. Malgré l'augmentation de la température d'ébullition de haut en bas, le fluide vaporisé est formé par une substance unique ou possédant un point d'ébullition unique, dont le retour n'offre pas de difficulté.

Les différences entre les pressions d'ébullition hydrostatiques et par suite entre les températures d'ébullition hydrostatiques interviennent du fait que, dans les fours modernes de synthèse, on travaille avec des charges de catalyseur ayant une hauteur de 2-5 m. Une colonne de liquide de cette hauteur provoquerait déjà à la pression atmosphérique normale dans le cas de l'eau un écart de températures d'ébullition de 5-10° C. Mais le point d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique est si bas que, pour la conduite de la synthèse avec des catalyseurs au cobalt, il serait nécessaire de travailler sous des pressions de vapeur de 12,8 kg/cm² (120° C) à 14,3 kg/cm² (125° C). Dans ce domaine de pression, la différence de pression existant entre la couche inférieure et la couche supérieure du fluide de refroidissement, 2-5 m d'eau, c'est-à-dire 0,2-0,5 kg/cm², n'a plus d'influence notable sur le point d'ébullition de l'eau.

Si, par contre, il s'agit de composés organiques, en particulier d'hydrocarbures ayant pratiquement la même origine ou ayant un point d'ébullition unique, ce dernier se trouvant sous la pression atmosphérique, dans le domaine de température de travail du four à catalyse, on peut alors utiliser, suivant l'invention, les différences de pression hydrostatique pour obtenir un refroidissement du catalyseur fonction de la hauteur à laquelle se trouve la couche de ce dernier. Comme fluides de refroidissement dans le cas de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone avec un catalyseur au cobalt, on peut utiliser par exemple, une fraction paraffinique en C¹¹, qui, à la pression atmosphérique, bout à 126° C. Pour le refroidissement dans le catalyseur au fer, une fraction en C¹⁴ présentant un point d'ébullition à la pression atmosphérique, de 250° C environ convient. De tels hydrocarbures présentent, pour une surpression hydrostatique de 0,2-0,5 kg/cm² un écart de points d'ébullition analogue à celui qui existe dans ces conditions pour l'eau à la pression atmosphérique.

Comme fluides de refroidissement suivant l'invention, on peut dans une certaine mesure, utiliser des mélanges de substances, si, par une forte action de mélangeage dans l'alimentation en fluide de refroidissement ou par formation d'azéotropes des vapeurs de même composition prennent naissance dans toutes les couches du fluide.

Outre les hydrocarbures qui se recommandent par leur constance au point de vue chimique, de nombreux autres composés organiques conviennent pourvu que leur point d'ébullition à la pression atmosphérique, se trouve dans le domaine de température de marche du four. Comme agent de transfert de chaleur, on peut

très avantageusement employer l'oxyde de diphényle, bien connu, qui bout à 259° C sous 760 mm de mercure.

Dans le cas où l'on travaille avec modification osmotique de la pression de vapeur et de la température d'ébullition, on utilise, comme fluide de refroidissement, des solutions qui contiennent des substances ayant une action osmotique. Aux endroits des charges de catalyseur où il y a un développement intensif de chaleur, il y a vaporisation de grandes quantités de fluide solvant. Plus il y a de solvant vaporisé de la solution, plus son poids spécifique est grand et son point d'ébullition élevé. Les portions devenues plus lourdes retombent au fond de la colonne de fluide de refroidissement, tandis que les portions de solution non concentrées se rassemblent à la partie supérieure de la colonne dudit fluide. Il se produit une séparation en couches suivant le point d'ébullition et le poids spécifique, les portions à haut point d'ébullition restant au fond à l'opposé de ce qui se passe dans le cas des points d'ébullition fonction, au point de vue hydrostatique, de la position en hauteur de la couche de catalyseur, il faut, dans le cas des points d'ébullition devant varier en fonction de la pression osmotique, supprimer autant que possible, les mouvements de tourbillon à l'intérieur de la colonne de fluide de refroidissement.

La chaleur dégagée dans la synthèse est forcément éliminée dans les couches intérieures, à des températures plus élevées que dans les couches supérieures. De cette manière, il s'établit une température de catalyse croissant régulièrement dans le sens d'écoulement des gaz. À la partie supérieure de la charge de catalyseur, une température moins élevée donne un taux de transformation des gaz frais plus faible, tandis qu'à la partie inférieure de la charge de catalyseur, une température plus élevée permet d'obtenir encore un taux de transformation normal des gaz déjà épuisés.

Le solvant (de préférence de l'eau) vaporisé de la solution utilisée comme fluide de refroidissement est remplacé par du solvant frais (eau douce), qui est introduit par en haut dans le circuit du fluide de refroidissement. Il dilue la solution servant de fluide de refroidissement et ne parvient seulement à ce moment dans les couches inférieures de la colonne dudit fluide et ainsi le gradient des températures d'ébullition se trouve conservé.

La variation osmotique de la tension de vapeur et du point d'ébullition dans la colonne de fluide peut être obtenue, de la meilleure façon, avec des solutions aqueuses de sels ou bases minéraux ou organiques facilement solubles. Pour cela, on peut utiliser de préférence des

sels et composés, du fait de la température à laquelle on opère ne subissent aucune modification ou décomposition ou n'attaquent pas sensiblement les matériaux dont est fait le four à catalyse. Des solutions aqueuses de chlorure de calcium, chlorure de magnésium, hydroxyde de sodium (soude) par exemple conviennent particulièrement bien. Leur solubilité permet d'obtenir, par des différences de concentration, des différences entre les points d'ébullition allant jusqu'à 20° C. Dans le cas d'emploi de solutions salines il est avantageux de travailler avec des inhibiteurs de corrosion, comme ceux qu'on emploie dans le cas des saumures.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé de refroidissement des fours pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone à l'aide de liquides, procédé présentant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° On utilise des liquides de refroidissement dont la partie se vaporisant se compose d'un seul corps ou présente un point d'ébullition unique qui peut être modifié par des différences relativement faibles de pression hydrostatique ou osmotique, de telle sorte que l'écart entre celui des couches inférieures et celui des couches supérieures des liquides se trouvant dans la chemise de refroidissement soit suffisant, par exemple 5-20° C, celui des couches inférieures étant plus élevé;

2° On emploie un solvant unique dont la tension de vapeur à la température de catalyse est si faible que la différence de pression régnant entre les couches inférieures est supérieure du liquide se trouvant dans la chemise de refroidissement entraîne un écart de 5° C au moins entre les points d'ébullition;

3° On utilise comme fluide de refroidissement un hydrocarbure unique ou une fraction d'hydrocarbure bouillant dans un intervalle étroit de température;

4° Comme fluide de refroidissement, on emploie l'oxyde de diphenyle;

5° On emploie des solutions de substances solides ou ne se vaporisant pas à la température de travail, solutions dont le solvant est vaporisé par l'absorption de chaleur produite par la réaction et on remplace le solvant vaporisé de telle sorte qu'il se produise entre les couches supérieures et inférieures du fluide de refroidissement des différences de concentration entraînant des variations dans le point d'ébullition du solvant;

6° On utilise des solutions aqueuses de sels ou de bases minérales ou organiques facilement solubles.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.