

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.011.490



Procédé et installation pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 18 février 1949, à 14^h 8^m, à Paris.

Déposé le 2 avril 1952. — Publié le 23 juin 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 la conduite de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone en vue de la préparation d'hydrocarbures et/ou de combinaisons carbonées oxygénées, de grosses quantités de chaleur prennent naissance et doivent être éliminées le plus rapidement et le plus complètement possible, faute de quoi la température de synthèse s'élève à un point tel que prennent naissance surtout du méthane et des hydrocarbures à bas poids moléculaire. Pour la mise en œuvre technique de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, on utilise donc des fours de synthèse équipés avec des installations d'échange de chaleur à haut rendement, par exemple des dispositifs à tubes. Les tubes de refroidissement installés sont parcourus par de l'eau ou d'autres fluides de refroidissement tels que des hydrocarbures, qui enlèvent les calories ayant pris naissance.

Pour des raisons techniques de marche, on emploie en général de préférence, le refroidissement à l'eau. Par suite de sa grande chaleur de vaporisation, l'eau bouillante constitue l'agent moyen de refroidissement offrant la plus grande sécurité pour l'élimination des chaleurs de réaction considérables, élimination qui est d'une importance primordiale dans la synthèse. En outre, l'eau bouillante permet d'une manière très simple la transformation directe de la chaleur de réaction éliminée en vapeur utilisable. Chaque four de synthèse ou bien chaque groupe de fours de synthèse possède, dans ce but, un générateur de vapeur qui est réuni au système de tubes de refroidissement du four de synthèse. La poussée verticale, due à l'échauffement, et la formation locale de vapeur produisant à l'intérieur du système de refroidissement la circulation d'eau nécessaire. La vapeur d'eau obtenue est prélevée, d'une manière continue, d'un réservoir disposé au-dessus du four de synthèse ce qui, par suite de la baisse de pression, assure à la manière connue le réglage de la température.

Les fours de synthèse modernes pour l'hydrogé-

nation de l'oxyde de carbone travaillent, en général, avec des charges de catalyseur de contact disposées verticalement dans de petites poches ou tubes étroits, qui sont traversés de haut en bas par les gaz de synthèse. Déjà dans la partie supérieure de chaque colonne de catalyseur de contact, les gaz de synthèse qui y pénètrent sont transformés d'une manière si poussée que la presque totalité du taux de transformation obtenu jusqu'ici dans un tel four est réalisée dans la première moitié de la couche de catalyseur, tandis que la deuxième moitié ne prend pratiquement pas part, à la transformation et n'était considérée jusqu'ici que comme réserve de catalyseur de contact. Dans certains cas cette partie de la charge de catalyseur de contact peut même exercer des actions indésirables au cours desquelles par exemple elle transforme par hydrogénation les hydrocarbures oléfiniques déjà formés en hydrocarbures paraffiniques ou provoque une conversion de l'oxyde de carbone.

Il ne peut se produire aucune transformation essentielle dans la partie inférieure de la charge de catalyseur de contact parce que la température maintenue constante dans toute la colonne de catalyseur de contact n'atteint pas dans la partie inférieure la température nécessaire pour le traitement du gaz appauvri. Pour pallier cet inconvénient on a déjà, pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone utilisé des charges de catalyseur de contact sous une température croissante dans le sens de déplacement des gaz. La partie supérieure de chaque colonne de catalyseur de contact a été maintenue ainsi à une température appropriée pour la transformation des gaz frais qui y entrent tandis qu'on élève la température de la partie inférieure de la colonne de catalyseur à un degré tel que les gaz appauvris sont aussi transformés d'une manière appréciable.

Pour la mise en pratique de ce mode de travail on a refroidi les tubes ou poches contenant le cata-

lyseur de contact avec de la vapeur ou des fractions d'hydrocarbure, dont les composants bouillent dans une zone de température plus grande.

Cette manière de travailler représente en elle-même un nouveau champ d'application de ce qu'on appelle la synthèse par degré. Celle-ci utilise, comme on le sait, deux ou trois fours de synthèse disposés les uns derrière les autres, et tous remplis avec le même catalyseur de contact mais qui travaillent à des températures croissantes par échelons. Une différence fondamentale consiste seulement en ce que dans ce procédé connu de synthèse par échelons les produits de synthèse prenant naissance dans le four précédent sont enlevés partiellement ou totalement du courant gazeux par condensation, avant l'entrée dans le four suivant. Dans le cas où la température des colonnes de catalyseurs augmente dans le sens de déplacement du courant gazeux, cette possibilité n'existe pas. Les produits de synthèse prenant naissance dans la zone de catalyse plus froide doivent au contraire passer en totalité avec le gaz dans les zones de catalyseur plus chaudes.

Le maintien strict d'une température de catalyse croissante dans la direction du courant gazeux présente des difficultés considérables si on doit obtenir un accroissement de température aussi régulier que possible dans tous les tubes. On a trouvé que l'on peut obtenir un accroissement plus régulier de la température de synthèse à travers toute la charge de catalyseur de contact d'un four lorsque l'on refroidit le four par zone. Cette manière de travailler peut être utilisée aussi bien lorsqu'on travaille à des pressions inférieures à la pression atmosphérique qu'à la pression ordinaire.

Un avantage particulier consiste dans ce cas en ce que les installations de synthèse actuelles peuvent être facilement transformées en installations travaillant suivant l'invention. Chaque four de synthèse doit alors recevoir, en plus du générateur de vapeur existant jusqu'ici, $n - 1$ générateurs de vapeur si l'on doit travailler avec n zones de refroidissement.

Les modifications nécessaires consistent alors uniquement dans le changement de quelques conduites de circulation du liquide de refroidissement.

L'installation de réservoirs de vapeur supplémentaires devient également superflue lorsque l'on rassemble autant de fours de synthèse que chacun d'eux comporte de zones de refroidissement. Les circuits d'agent de refroidissement de tous les fours dont les zones de température sont disposées de la même façon sont ainsi combinés en des systèmes de refroidissement correspondants qui sont reliés chacun à l'un des réservoirs de vapeur existant déjà au-dessus des fours.

Le procédé suivant l'invention peut être mis en œuvre d'une façon particulièrement avantageuse

avec des fours de synthèse, dans lesquels le catalyseur se trouve dans des poches rectangulaires verticales qui sont limitées par des plaques de tôle et sont traversées perpendiculairement aux surfaces des tôles par de nombreux tubes de refroidissement qui, par des tubes coudés ou des caissons disposés en dehors du four communiquent entre eux ou avec les conduites d'arrivée et de sortie. De tels fours de synthèse sont connus sous la désignation de « fours à lamelles » et décrits de nombreuses fois dans la littérature technique.

Sur le dessin annexé on a représenté, à titre d'exemple nullement limitatif, des fours de synthèse de cette sorte, aménagés suivant l'invention, pour un refroidissement de la catalyse par zone.

La figure 1 montre, en coupe verticale schématisée un four à lamelles avec plusieurs générateurs distincts.

La figure 2 montre une installation avec plusieurs fours de synthèse comportant chacun un générateur de vapeur.

La figure 1 concerne un four de synthèse équipé avec des plaques de tôle (lamelles) 2 disposées parallèlement les unes aux autres et entre lesquelles est disposé le catalyseur à la manière bien connue. Les gaz de synthèse entrent en 3 dans le four et sont retirés avec les produits de synthèse en 4.

Le four à lamelles représenté à titre d'exemple possède trois systèmes réfrigérants indépendants 5, 6 et 7. Pour la formation des systèmes réfrigérants, on réunit en groupes correspondants, plusieurs tubes de refroidissement qui traversent le four à lamelles perpendiculairement aux tôles, chacun de ces groupes étant réuni par des conduites tubulaires au générateur de vapeur correspondant. Le groupe de tubes de refroidissement le plus élevé 5 communique avec le générateur de vapeur 8 par une conduite d'entrée et de sortie, le groupe de refroidissement 6 est relié de la même manière au générateur de vapeur 9, et le groupe de refroidissement 7 avec le générateur de vapeur 10. Les générateurs de vapeur distincts peuvent être reliés par une vanne à la conduite commune de prise de vapeur.

Lorsque plusieurs fours de synthèse, qui doivent être refroidis par zone, travaillent seulement avec chacun un générateur de vapeur et que plusieurs fours doivent être réunis, on utilise alors le schéma de connexion des conduites de liquide de refroidissement représenté figure 2.

Les fours de synthèse 12, 13 et 14 comportent, comme dans la réalisation de la figure 1, trois zones de refroidissement superposées 15, 16 et 17. Au-dessus du four de synthèse 12 se trouve un générateur de vapeur 18; au-dessus du four 13, de la même manière, un générateur de vapeur 19; et au-dessus du four 14, un générateur 20. Comme on le voit figure 2 les zones de refroidissement infé-

ricures des trois fours de synthèse sont reliées au réservoir de vapeur 18. Les zones intermédiaires de refroidissement des trois fours sont reliées par des conduites d'entrée et de sortie au réservoir de vapeur 19. De même les zones supérieures de refroidissement des trois fours sont reliées par les conduites d'amenée et de sortie correspondantes au réservoir de vapeur 20. Les différents réservoirs de vapeur peuvent être mis en communication avec une conduite commune 22 de prise de vapeur par l'intermédiaire de vannes 21.

Si la méthode de travail suivant l'invention peut s'appliquer d'une manière très simple aux fours de synthèse qui travaillent à la pression atmosphérique normale, elle n'est en aucune façon limitée à l'emploi de ces fours. Dans le cas de fours de synthèse travaillant à des pressions supérieures, on peut aussi utiliser un refroidissement par zone, soit sous forme de fours à lamelles travaillant en surpression soit avec un genre de four dans lequel la masse de contact se trouve à l'intérieur de tubes étroits sertis à leurs deux extrémités dans des fonds et entourés par un récipient parcouru par un fluide de refroidissement, suivant la technique habituelle des condensateurs de vapeur. Lorsque des fours à tubes de ce genre doivent travailler avec un refroidissement par zones, il faut prévoir d'autres fonds intermédiaires dans la zone du four qui n'est pas remplie par la masse de catalyseur. Les tubes de catalyse n'ont pas besoin d'être sertis d'une façon ferme sur ces fonds intermédiaires. Il suffit qu'ils soient pressés de l'intérieur contre les ouvertures correspondantes de ce fond intermédiaire, parce que la différence de température entre deux zones de refroidissement voisines n'est que de quelques degrés, et que par suite il n'y a pas une grosse différence de tension de vapeur dans les générateurs appartenant aux différentes zones de refroidissement. Ainsi, il ne peut passer que de faibles quantités de liquide de refroidissement, négligeables pour la marche, d'une zone de refroidissement à l'autre. Les espaces délimités par les différents fonds intermédiaires seront munis de conduites d'entrée et de sortie pour le fluide de refroidissement, et c'est ainsi que des fours à tubes travaillant en surpression peuvent fonctionner avec un refroidissement par zones.

Les températures des différentes zones de refroidissement du four dépendent des conditions de marche de la synthèse, c'est-à-dire principalement de la nature et de l'ancienneté du catalyseur ainsi que de la composition des gaz de synthèse. Lorsque l'on emploie des catalyseurs de contact au cobalt, un four de synthèse travaillant avec trois zones de refroidissement, les températures de fluide de refroidissement à savoir les températures d'eau sous pression seront dans la première zone de refroidissement de 170°-185° C. La zone moyenne

du four fonctionnera à une température comprise entre 180° et 195° C tandis que la température de la zone la plus basse sera comprise entre 190° et 210° C. Les températures seront choisies à l'intérieur de l'intervalle donné de telle sorte que, entre les températures des fluides de refroidissement des trois zones, il y ait des différences d'environ 10° C.

Dans le cas des catalyseurs de contact au fer, il faut choisir des températures de zone de refroidissement plus élevées, températures qui dépendent du genre de catalyseur de contact et de la pression de synthèse.

L'avantage, au point de vue technique d'exploitation, du nouveau procédé de refroidissement par zone consiste en ce qu'on peut obtenir pratiquement, par l'emploi d'un nombre limité de zones de refroidissement, un accroissement régulier de la température de contact dans la direction du courant de gaz de synthèse. Au point de rencontre des différentes zones de refroidissement il se produit, par suite de la bonne conductibilité calorifique de la matière constitutive des tubes, une égalisation de l'écart existant entre les températures des fluides de refroidissement des zones voisines. Dans la mise en œuvre à l'échelle industrielle, on prévoit, en général pour chaque four, plus de trois zones de refroidissement. Dans ce cas, entre les températures des fluides de refroidissement de zones voisines, on n'a qu'une différence de 2°-3° C qui se traduit à l'intérieur de la colonne de catalyseur de contact par une température de catalyse croissant régulièrement. L'emploi d'eau sous pression comme fluide de refroidissement assure dans ce cas un refroidissement particulièrement intensif. Si l'on emploie, par contre, pour obtenir une température de contact croissante dans la direction du courant gazeux, un mélange en ébullition de fractions d'hydrocarbure, on ne peut pas alors obtenir une évacuation de calories à un niveau de température croissante, de loin aussi intensive.

Un four pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone fonctionnant avec un refroidissement par zones offre des avantages nombreux dans la technique de la synthèse.

Par activation des couches de catalyseur jusqu'ici inutilisées ou incomplètement utilisées, on peut obtenir le même taux de transformation ou un taux de transformation plus élevé avec des charges de gaz sensiblement plus élevées que jusqu'ici de telle sorte que la production du four est plusieurs fois multipliée. Dans ce cas, la température de synthèse calculée en moyenne sur la couche totale de catalyseur de contact, est plus basse que la température régulière de catalyse habituelle jusqu'ici. On peut donc favoriser essentiellement, la formation d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé, qui, jusqu'ici, ne pouvait être obtenus qu'en utilisant une marche à plusieurs échelons.

De cette manière, la « gazéification » indésirable, c'est-à-dire la formation de méthane et d'autres hydrocarbures normalement gazeux est réduite dans des proportions considérables.

Le traitement des gaz de synthèse se répartit, dans le refroidissement par zones, régulièrement sur la totalité de la couche de catalyseur. Ainsi on obtient non seulement une meilleure utilisation du catalyseur de contact mais aussi une augmentation de la durée de vie de celui-ci. En outre, les rendements de synthèse présentent une augmentation correspondante.

L'augmentation de la température de synthèse rendue nécessaire par la perte de l'activité du catalyseur de contact peut être obtenue avantageusement avec un refroidissement par zones suivant l'invention, et convenir aux propriétés spéciales des catalyseurs de contact.

Enfin, la méthode de refroidissement des catalyseurs suivant l'invention, permet de faire la synthèse de gaz dont la composition, c'est-à-dire le rapport oxyde de carbone-hydrogène correspond au véritable rapport de traitement. On peut employer par exemple un rapport oxyde de carbone-hydrogène qui ne pouvait jusqu'ici être travaillé que dans le cadre d'une synthèse en circuit, par exemple, des gaz qui pour une partie (en volume) d'oxyde de carbone contiennent deux parties ou plus de deux parties d'hydrogène. Ainsi, il est possible d'abaisser encore la température de synthèse et de favoriser la formation d'hydrocarbures supérieurs, en quantité particulièrement grande.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé pour l'hydrogénation catalytique à l'aide de charges de catalyseur de contact, qui travaillent sous des températures croissantes dans la direction du courant gazeux, caractérisé par le fait que les charges de catalyseur de contact sont refroidies par zones avec des fluides se vaporisant, de préférence de l'eau;

2° Une installation pour la mise en œuvre du procédé ci-dessus présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

a. Elle comporte un four à lamelles équipé avec des systèmes de tubes de refroidissement horizontaux et marchant séparément, chacun étant en liaison avec un générateur de vapeur;

b. Elle comprend autant de fours de synthèse que de zones de refroidissement, les différentes zones de refroidissement à la même température étant reliées à un des générateurs de vapeur appartenant aux différents fours de synthèse;

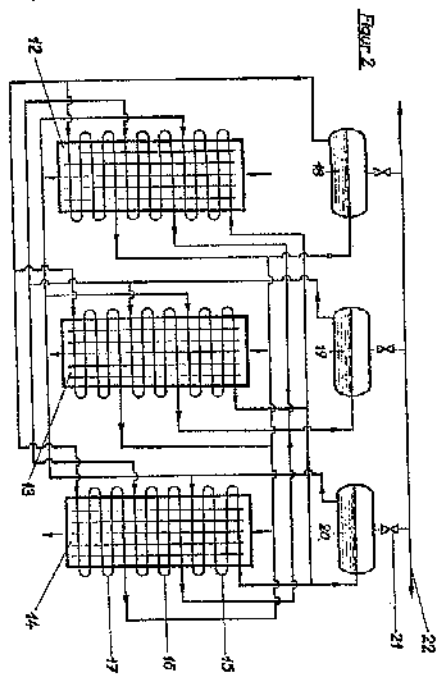
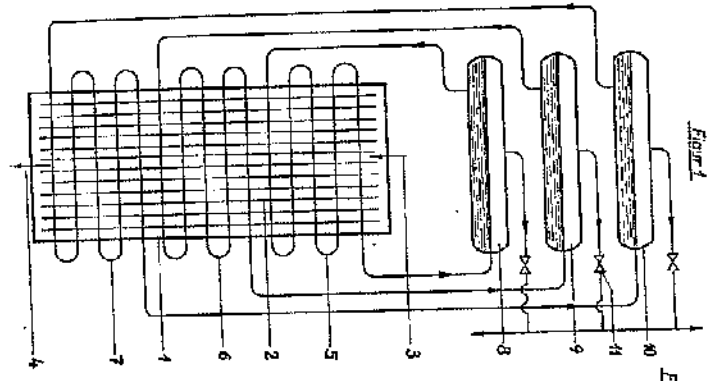
c. Elle comporte un four à tubes verticaux travaillant éventuellement en surpression atmosphérique, dont les tubes contiennent le catalyseur, et à fonds intermédiaires qui divisent l'espace extérieur aux tubes en plusieurs zones superposées, comportant chacune un circuit distinct pour le fluide de refroidissement.

Société dite :

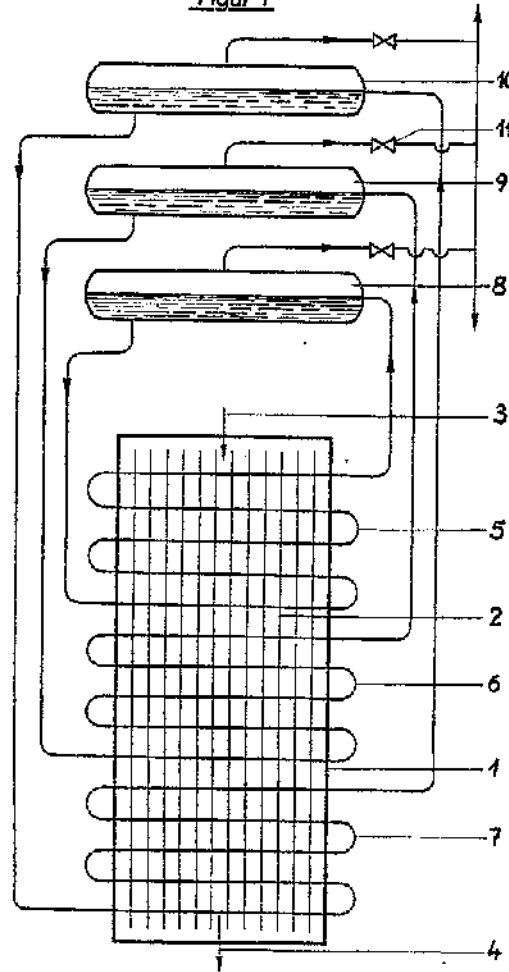
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par présentation :

G. BEAL DE LOMÈSIE, André ARDÉGAUD & G. HOUSSARD.



Figur 1



Figur 2

