

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

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 9 mars 1949, à 14^h 25^m, à Paris.

Délivré le 9 avril 1952. — Publié le 26 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.)

Les grandes quantités de chaleur dégagées lors de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone doivent être enlevées le plus rapidement possible pour éviter une surchauffe préjudiciable du catalyseur. C'est pourquoi la plupart des fours de synthèse employés contiennent le catalyseur à l'intérieur de tubes ou de poches en tôle à l'extérieur desquels s'écoulent des fluides de refroidissement, grâce à quoi l'enlèvement de la chaleur a lieu par évaporation de ces fluides et en particulier d'eau. Dans ce but, les chambres de refroidissement sont reliées à un générateur de vapeur d'où le liquide s'écoule à la partie inférieure du four de synthèse pendant que la vapeur prenant naissance s'écoule vers le haut à contre-courant des gaz de synthèse.

La transformation des gaz de synthèse a lieu, suivant l'expérience, à un taux très élevé, en général à plus de 60 % dans le tiers supérieur de la charge de catalyseur. A cet endroit on doit par conséquent enlever la majeure partie de la chaleur de réaction. On arrive à ce résultat à l'aide de la grande chaleur de vaporisation de l'eau employée la plupart du temps comme moyen de refroidissement.

Ce refroidissement habituel jusqu'ici des fours de synthèse de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone ne permet pas de commander depuis l'extérieur la marche du refroidissement. L'intensité du refroidissement, c'est-à-dire la quantité de chaleur enlevée par unité de surface ne dépend que de l'admission et de la température de la charge de catalyseur. A l'entrée dans le four, les gaz de synthèse possèdent une aptitude de transformation plus grande, et par cela on arrive dans les couches supérieures du catalyseur à un taux de transformation élevé. Là, où le catalyseur provoque un taux de transformation élevé, il se produit de grandes quantités

de calories qui arrivent au fluide de refroidissement à travers la paroi des tubes et provoquent la vaporisation d'une quantité correspondante de celui-ci. Ce développement de chaleur est si brutal que, même une vaporisation rapide du fluide de refroidissement ne peut la suivre d'une façon suffisamment rapide. En conséquence la température du catalyseur des couches supérieures s'élève un peu au-dessus de la température de marche nécessaire. Cette élévation de température active encore l'hydrogénation de l'oxyde de carbone de telle sorte que le taux de transformation et l'enlèvement de la chaleur dans la partie supérieure des charges de catalyseur subissent une élévation de ce fait même.

Aux endroits situés en-dessous des charges de catalyseur, par exemple à l'extrémité de sortie des tubes de refroidissement ou poches de refroidissement, le catalyseur ne provoque encore qu'une faible transformation des gaz de synthèse. En conséquence, il ne se produit ici que de faibles quantités de chaleur de réaction qui se laissent par exemple facilement éliminer par de l'eau se vaporisant. Les catalyseurs de synthèse de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, ont, dans cette manière de travailler habituelle jusqu'ici, leurs couches inférieures à une température plus faible que celle des couches supérieures. C'est précisément à la partie inférieure du four que la température de catalyse devrait être un peu plus élevée que dans les couches supérieures du catalyseur, grâce à quoi on obtient un taux de transformation encore satisfaisant avec des gaz fortement épuisés, et on peut obtenir une admission de gaz dans le four et une utilisation régulière du catalyseur. Au lieu de ceci la température plus basse à la partie inférieure de la couche de catalyseur empêche la transformation, d'ailleurs ralentie, des gaz fortement épuisés. De ce fait l'admission de

gaz dans un four de synthèse ne peut être élevée à un niveau comme il serait possible dans le cas d'une utilisation régulière. Ceci est valable bien pour la synthèse effectuée sous pression normale effectuée à la pression atmosphérique, et utilisant principalement des catalyseurs au cobalt, que pour la synthèse à des pressions, supérieures mettant en œuvre de préférence, des catalyseurs au fer. La capacité d'admission d'un four d'hydrogénation d'oxyde de carbone est donc jusqu'ici, essentiellement dépendante de l'activité du catalyseur et de la composition du gaz.

On a trouvé qu'on réalise un refroidissement de loin le meilleur et convenant facilement aux conditions de marche d'un four de catalyse pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, si les charges de catalyseur, se trouvant dans le four sont refroidies avec les fluides qui traversent le four de catalyse dans le même sens que les gaz de synthèse. Comme fluide de refroidissement on peut utiliser des liquides qui dans le procédé de refroidissement ne sont pas essentiellement vaporisés comme des gaz et des vapeurs. Dans le cas de la présente invention comme fluides de refroidissement liquide on peut employer de préférence : l'eau, les hydrocarbures, ou mélanges d'hydrocarbures, le mercure l'oxyde de diphenyle et d'autres liquides usuels dans la technique des échanges de chaleur. Comme fluide de refroidissement gazeux ou à l'état de vapeur, conviennent particulièrement : les hydrocarbures gazeux, le gaz carbonique, l'azote, et surtout la vapeur d'eau sous forme de vapeur saturée ou surchauffée. L'emploi de vapeur saturée, c'est-à-dire de vapeur d'eau humide présente l'avantage que sa teneur en eau occasionne une capacité calorifique élevée du milieu de refroidissement.

Sur le dessin annexé on a représenté schématiquement, à titre d'exemple nullement limitatif, un mode de réalisation de l'invention. Sur ce dessin, est représenté en 1, un four de synthèse qui possède de nombreux tubes de catalyse verticaux 2, et dans lequel une plaque de tôle perforée 3, empêche le catalyseur remplissant les tubes 2 de tomber. Les gaz de synthèse entrent en 4 dans le four. Les produits de synthèse y compris les gaz non transformés sortent par la tubulure 5. Le fluide de refroidissement, utilisé sous forme de liquide, de gaz ou de vapeur, entre par la conduite 6 à la partie supérieure des tubes de catalyse et est évacué à la partie inférieure du four par la conduite 7.

Le mode de réalisation de l'installation représentée schématiquement sur le dessin peut être employé non seulement dans le cas des fours tubulaires, mais aussi avec succès dans le cas

des fours à lamelles ou autres genres de fours. La bonne efficacité d'un refroidissement à l'aide d'un courant dans le même sens conformément à l'invention intervient aussi bien dans le cas d'une synthèse à la pression atmosphérique que dans celui d'une synthèse à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Étant donné que le fluide de refroidissement au cours de son passage à travers la chambre de refroidissement s'échauffe, on peut dans le cas d'un refroidissement avec un courant de même sens, maintenir des couches intérieures du catalyseur à une température quelque peu plus élevée, comme on peut le désirer pour assurer une transformation complète du gaz et pour une utilisation régulière du catalyseur. Cette action a lieu grâce au fait que le fluide de refroidissement liquide ou sous forme de vapeur se réchauffe grâce aux calories dégagées dans la partie supérieure des couches du catalyseur et, du fait de cette surchauffe, réchauffe les couches inférieures du catalyseur. Grâce à cela sur toute la longueur du catalyseur et de la manière désirée on obtient une transformation régulière des gaz de synthèse, ce qui n'était pas possible avec les refroidissements usuels jusqu'ici utilisant des fluides bouillants à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Par changement de la vitesse du courant et de la température à laquelle les fluides de refroidissement parcourent le four de synthèse, on peut ajuster l'effet de refroidissement au dégagement de chaleur de chaque catalyseur. Lorsqu'il faut compter, dans les couches supérieures du catalyseur, avec un très fort dégagement de chaleur la température d'entrée du fluide de refroidissement est alors calculée de telle sorte qu'il existe entre lui et les couches supérieures du catalyseur une différence de température nécessaire pour l'élimination rapide des quantités de chaleur dégagées.

La température de synthèse est maintenue à l'extrémité inférieure de la charge de chaleur par exemple supérieure de 6-8° C à celle des couches supérieures du catalyseur. La température du catalyseur augmentant vers le bas, conduit à une utilisation essentiellement régulière du catalyseur et améliore le traitement des gaz épuisés à la partie inférieure du catalyseur. La charge du four de synthèse peut grâce au procédé suivant l'invention être augmentée notablement et dans les cas limites jusqu'à environ 20 fois sa hauteur.

L'emploi de vapeur d'eau s'écoulant dans le même sens que les gaz de synthèse à travers le four de catalyse est particulièrement avantageux. Cette vapeur est facile à obtenir et possède une capacité calorifique élevée. La pression de fonc-

tionnement du fluide de refroidissement peut être maintenue de telle sorte que sa température soit voisine du point de rosée. Dans ce cas, la capacité calorifique essentiellement élevée de la vapeur d'eau humide peut être utilisée. Il faut cependant utiliser des récipients résistants à la pression, qui correspondent à la tension de vapeur aux températures de catalyse en question. On peut aussi utiliser de la vapeur d'eau surchauffée, qui correspond à une pression inférieure à celle de sa température de condensation, et est introduite dans la chambre de refroidissement du four de catalyse. Dans ce cas, la chemise de refroidissement du four de synthèse peut être construite avec des parois ayant une résistance notablement plus faible.

D'autres détails apparaîtront dans les exemples ci-après.

Exemple 1. — Un four de synthèse rempli avec un catalyseur au cobalt habituel a été refroidi avec de la vapeur surchauffée, de telle sorte que le catalyseur à l'entrée des gaz ait une température de 175° C. et à la sortie une température de 182°. La pression de synthèse s'élève à 1 kg/cm², et, dans ce cas on a traité le gaz de synthèse habituel contenant environ 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxyde de carbone. L'admission dans le four a été réglée de telle sorte que, par heure, on fasse passer, sur un volume de catalyseur 100 volumes de gaz de synthèse. On a obtenu un taux de transformation CO + H² 60-70 %; la formation de méthane était inférieure à 6-8 %.

Si le four au contraire, est refroidi avec de la vapeur d'eau, circulant à contre-courant, il n'y a pas de différence de température essentielle à l'intérieur de la charge de catalyseur et le taux de transformation du gaz était inférieur à 50 %.

Exemple 2. — En employant le même catalyseur de contact au cobalt, on a travaillé avec une pression de synthèse de 10 kg/cm². On a fait passer, par heure, par volume de catalyseur, 800 volumes de gaz de synthèse. L'élimination de la chaleur de réaction avait lieu à l'aide de vapeur d'eau saturée ou humide introduite avec une température, une pression et une vitesse telles qu'à l'entrée les gaz de synthèse soient à une température de 170° C. A la sortie les gaz ont une température qui s'élève à 178° C de telle sorte que, dans la direction du courant de gaz, à l'intérieur de la charge de catalyseur, il se

produit une augmentation de température de 8° C. On a atteint un taux de transformation de CO + H² de 65-70% dans ce cas la formation de méthane était constamment inférieure à 6-7 %.

Exemple 3. — Un four de synthèse fonctionnant à 20 kg par cm² a été rempli avec le même catalyseur de contact au cobalt et utilisé avec un gaz de synthèse qui présentait un rapport oxyde de carbone-hydrogène de 1 : 2. L'admission de gaz dans le four s'élevait, par heure, à 600 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur. On a atteint constamment un taux de transformation de 72-75 %. La formation de méthane reste inférieure à 12 %. Le four a été refroidi avec de l'eau, sous pression circulant dans le même sens, qui entrait à la tête du four et sortait à la base. Les gaz de synthèse traversaient aussi le four de haut en bas. La température de catalyse s'élevait dans le fluide de refroidissement, à l'entrée à 170-175° et à la sortie à 178-183° C.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour le refroidissement des fours de synthèse pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, procédé présentant les caractéristiques suivantes, considérées isolément ou en combinaison :

1° Les charges de catalyseur se trouvant dans le four sont refroidies avec un fluide qui traverse le four de catalyse dans le même sens que les gaz de synthèse;

2° L'intensité de refroidissement est réglée en faisant varier la température d'entrée et la vitesse de circulation du fluide de refroidissement;

3° La charge de catalyseur est refroidie avec de la vapeur d'eau;

4° La charge de catalyseur est refroidie avec de la vapeur d'eau saturée ou humide;

5° Le refroidissement du catalyseur a lieu à l'aide de vapeur d'eau surchauffée, qui, sous une pression inférieure à sa pression de condensation, traverse le four de catalyse;

6° La charge de catalyseur est refroidie avec des liquides, qui, essentiellement, ne se vaporisent pas au cours du refroidissement.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par représentation :

G. BEAU DE LOMÉNE, André ARMINBRAUD et G. HOUSSARD.

