



Procédé pour l'obtention d'hydrocarbures.

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

Demandé le 16 janvier 1951, à 14^h 42^m, à Paris.

Délivré le 18 mars 1953. — Publié le 19 juin 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 19 janvier 1950, au nom de Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Dans le traitement catalytique de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène pour l'obtention d'hydrocarbures supérieurs, traitement qu'on peut également mettre en œuvre pour la formation de quantités plus ou moins importantes de dérivés oxygénés d'hydrocarbures par exemple d'alcools, d'acides gras, etc., les catalyseurs fixes ne donnent jusqu'ici que des rendements de contact d'environ 0,15 à 0,2 t en hydrocarbures supérieurs et, éventuellement, en composés oxygénés par mètre cube de catalyseur et par jour. Les catalyseurs sont disposés en couches minces d'une épaisseur d'environ 7,5 à 10 mm entre des parois échangeuses de chaleur refroidies indirectement (fours à lames) ou dans des tubes d'un diamètre de 10 à 15 mm, ou encore dans l'espace annulaire de deux tubes séparés par un intervalle d'environ 10 mm entre le tube intérieur et le tube extérieur. Il est nécessaire de prévoir un refroidissement particulièrement efficace pour évacuer la chaleur de réaction. Ce refroidissement a généralement lieu avec de l'eau sous pression et en ébullition. Il n'est pas possible d'utiliser des couches de matière de contact d'une épaisseur supérieure, parce qu'il en résulte dans ces couches des températures excessives entraînant des réactions parasites, telles que la formation de méthane, la séparation du carbone sur le catalyseur et une détérioration des catalyseurs. Le refroidissement par l'eau en ébullition a pour effet de maintenir à peu près constantes les températures de réaction sur tous les points du parcours des gaz à travers le four de contact.

Un dispositif antérieur de la demanderesse comporte un procédé pour la mise en œuvre de réactions catalytiques en milieu gazeux, dont l'application pour la synthèse d'hydrocarbures supérieurs donne une augmentation importante du rendement de contact. On utilise dans ce cas

comme fluide de refroidissement des mélanges de deux ou plusieurs liquides à points d'ébullition différents, qui s'évaporent partiellement dans la chambre du fluide de refroidissement du four de contact. On condense les vapeurs et on réintroduit le condensat dans le four à contact à la surface ou à proximité de la surface du fluide de refroidissement. Ce procédé permet d'obtenir des températures croissant de haut en bas à l'intérieur de la chambre du fluide de refroidissement. Pour la synthèse des hydrocarbures, dans laquelle la concentration en oxyde de carbone et hydrogène diminue de plus en plus entre l'entrée et la sortie des gaz, il est ainsi possible, par le maintien de températures de réaction croissant entre l'entrée et la sortie des gaz, de maintenir quantitativement constante la conversion sur tous les points par contact de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène au cours de leur passage, ou de la diriger à d'autres effets. Alors que le refroidissement par l'eau en ébullition ne fait intervenir que les couches supérieures du catalyseur, les températures de réaction croissantes font agir uniformément toutes les couches de ce catalyseur, de sorte qu'il en résulte une augmentation importante du rendement du four de contact, de même qu'une augmentation de la quantité de gaz traités.

Si on fait également intervenir dans ce procédé le traitement connu qui comporte une grande vitesse de circulation des gaz, supérieure à 0,5 et de préférence entre 2 et 10 m/sec, à 0° C et 760 mm/Hg (vitesse calculée pour la section libre de la chambre de contact), le contact peut être effectué avec des couches d'une épaisseur de 15 et avantageusement de 20 à 50 mm. Grâce à la grande vitesse des gaz, la chaleur dégagée sur les grains du catalyseur est rapidement évacuée, de sorte qu'il ne peut en résulter des surchauffements. De plus il résulte des

grandes vitesses de passage des gaz une circulation turbulente qui se traduit par une distribution uniforme de la température sur toute la section de contact. Ceci permet la mise en œuvre avec des différences de température importantes de 10 à 50° C entre le catalyseur et le fluide de refroidissement, ce qui entraîne une augmentation de l'évacuation de la chaleur du catalyseur vers le fluide de refroidissement. Ainsi qu'on l'a indiqué déjà, la section des couches de contact peut augmenter entre l'entrée et la sortie des gaz. Par exemple, ce contact peut avoir lieu dans l'espace annulaire entre deux tubes concentriques. La section du tube intérieur diminue alors graduellement de haut en bas. Il en résulte dans la partie supérieure des doubles tubes des surfaces de refroidissement plus grandes et des épaisseurs de couches de contact plus petites que dans la partie inférieure. Non seulement le refroidissement est plus intense dans la partie supérieure des deux tubes concentriques, mais la vitesse de passage des gaz est également plus grande que dans les parties inférieures.

Or on a trouvé que, si on applique les grandes vitesses de passage des gaz et les grandes épaisseurs des couches de contact d'après les indications précitées, on peut également utiliser un fluide de refroidissement à température d'ébullition constante ou à peu près constante, à condition que les sections des couches de contact augmentent perpendiculairement à la direction du passage des gaz, et dans le sens de la circulation à travers la matière de contact. Les grandes épaisseurs des couches de contact permettent en même temps de réaliser un agencement simple de l'appareillage, de même que le remplacement relativement facile de la matière de contact. Dans les couches de contact à proximité de l'entrée des gaz, dont la section est plus réduite que celle des autres couches, la vitesse de passage des gaz est plus grande que dans ces autres couches. Il en résulte un coefficient d'échange plus grand de la chaleur et, par conséquent, une meilleure évacuation de la chaleur de réaction à proximité de l'entrée des gaz. De plus, les parois d'évacuation de la chaleur entourant le catalyseur en cet endroit sont plus grandes, par rapport à la quantité du catalyseur, que dans les autres parties de ce catalyseur, et augmentent complétement l'évacuation de la chaleur de réaction. D'autre part, et grâce aux faibles quantités du catalyseur à l'entrée des gaz, le dégagement de chaleur pour un rendement spécifique déterminé du catalyseur est plus faible à cette entrée et à proximité de celle-ci. De même, la durée de contact entre les gaz de réaction et le catalyseur est plus courte par suite de la grande vitesse de passage, de sorte que la conversion des gaz

ainsi que la chaleur de réaction sont plus faibles que sur le reste du parcours à travers le catalyseur. Ces conditions, dans lesquelles la réaction a lieu dans la couche de catalyseur prévue à l'entrée des gaz, aboutissent à une faible différence des températures entre les gaz de réaction et le fluide de refroidissement.

Sur le reste du parcours des gaz à travers la masse de contact, sur lequel les sections diminuent progressivement ou graduellement, la vitesse de passage des gaz et, par conséquent, le coefficient d'échange de la chaleur deviennent de plus en plus faibles. Il en est de même pour le rapport entre les parois échangeuses de chaleur qui entourent le catalyseur et la quantité de ce dernier. Il en résulte donc que la différence des températures entre les gaz dans le catalyseur ou dans la chambre de catalyse et le fluide de refroidissement devient de plus en plus importante. Si la température du fluide de refroidissement reste constante, on obtient donc des températures progressivement croissantes dans le catalyseur. Au fur et à mesure que les sections des couches du catalyseur augmentent, le dégagement de chaleur dans ce catalyseur augmente à son tour, et la conversion des gaz devient plus importante grâce à la durée de contact plus longue entre les gaz et le catalyseur, ce qui entraîne une autre augmentation progressive des températures de réaction, sans qu'il soit nécessaire de prévoir une augmentation analogue de la température du fluide de refroidissement.

Grâce aux températures croissantes de la réaction le long du parcours des gaz, on obtient que la conversion spécifique de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène reste constante dans toutes les parties du catalyseur, ou se modifie en tenant compte d'autres points de vue avantageux. On élimine également l'action nuisible qui résulte de la concentration décroissante en oxyde de carbone et en hydrogène dans les couches inférieures du catalyseur. Si on utilise par exemple un four à tubes doubles dans lesquels la distance entre les tubes intérieurs et extérieurs, de 10 mm à l'extrémité supérieure du four, augmente jusqu'à 25 mm à l'extrémité inférieure, la température de réaction augmente d'environ 15 à 20°C pour une conversion d'oxyde de carbone et d'hydrogène de 60 % de la quantité présente sur le parcours des gaz de haut en bas à travers la masse de contact. La masse de contact travaille alors d'une manière irréprochable, à condition que la vitesse de passage des gaz soit suffisamment élevée pour que le courant turbulent assure une bonne évacuation de la chaleur de réaction, et qu'il s'établisse un équilibre de température dans la masse de contact. Pour le fluide de refroidissement on peut dans ce cas utiliser l'eau

Mais on peut également envisager l'utilisation d'autres fluides de refroidissement à point d'ébullition unique tels que le diphényle, l'oxyde de diphényle, les hydrocarbures, les silicones, le mercure, etc.

Pour le nouveau procédé, on peut opérer avec ou sans circuit fermé des gaz de réaction. Les variantes entre les gaz circulant en circuit fermé et ceux circulant en circuit non fermé permettent de régler au point le plus favorable la vitesse de passage des gaz à travers la couche de contact et dans la direction de la circulation. Par exemple, si on désire obtenir une différence plus grande entre la vitesse de passage à l'entrée et celle à la sortie de ces gaz, on peut opérer avec de faibles quantités de gaz ou sans gaz en circuit fermé. La réaction entraîne alors une forte contraction des gaz, de sorte que cette contraction contribue à son tour à la réduction de la vitesse de passage et, par conséquent, de l'échange de chaleur, tout en augmentant la durée de séjour des gaz dans la masse de contact. Une modification de la quantité des gaz en circuit fermé entraîne par conséquent également une modification de la différence des températures entre l'entrée et la sortie des gaz.

Il est également possible de réduire la transmission de la chaleur à travers les parois échangeuses en choisissant pour ces parois une matière moins bonne conductrice de la chaleur ou une matière isolante, par exemple en appliquant des revêtements sur les parois échangeuses. Si on utilise des fours à tubes ou à doubles tubes, on peut également (d'une manière connue en soi) utiliser des tubes ayant dans la partie inférieure du four un diamètre plus grand que dans la partie supérieure.

Le procédé suivant l'invention permet le réglage de températures croissantes dans la masse de contact, et ce indépendamment de la direction de circulation des gaz. Par exemple, même si les gaz circulent de bas en haut à travers la masse de contact, on peut également maintenir des températures croissantes de bas en haut. A cet effet, il suffit d'inverser les dispositions précédemment décrites et ayant pour effet de produire ces différences des températures. Par exemple, on peut augmenter de bas en haut les sections de la couche de contact tout en faisant décroître de bas en haut la vitesse de passage des gaz et la largeur spécifique des parois échangeuses de chaleur. Cette possibilité est particulièrement importante si on opère avec des catalyseurs en suspension, étant donné que ce procédé est lié à la circulation de bas en haut des gaz.

Les fig. 1 à 6 du dessin annexé représentent à titre d'exemples quelques modes de réalisation

d'appareils pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention.

La fig. 1 est une vue en coupe verticale d'un four de contact à masse de contact immobile.

La fig. 4 est une vue en coupe verticale d'un four de contact à masse de contact suspendue;

Les fig. 2, 3, 5 et 6 représentent des détails de ces fours.

Le four de contact que montre la fig. 1 comporte une enveloppe 1 destinée à résister à la pression et munie d'un fond supérieur 2 et d'un fond inférieur 3. Dans les cloisons à tubes 4 et 5 sont soudés des tubes de contact 6. Ces tubes de contact 6 contiennent des tubes concentriques 7 coniques ou à gradins dont le diamètre diminue de haut en bas. Les tubes 6 et 7 sont assemblés de façon que l'eau de refroidissement, prévue entre l'enveloppe 1 et les tubes de contact 6, puisse également circuler dans les tubes intérieurs concentriques 7. Le catalyseur est intercalé dans l'espace annulaire entre les tubes 6 et 7, et l'épaisseur de sa couche augmente de haut en bas. Le gaz de synthèse entre dans le four à contact par la tubulure supérieure 8, et il est converti au contact du catalyseur. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche augmente, que la vitesse de passage du gaz diminue, et que la durée de séjour du gaz sur le catalyseur augmente, la température de réaction augmente à son tour. La chaleur de réaction est transmise à l'eau de refroidissement en ébullition; la vapeur ainsi dégagée est évacuée par le conduit de communication 9 aboutissant au collecteur de vapeur 10. L'eau de refroidissement circule avec l'eau introduite par le conduit 11 et retourne par le conduit de communication 12 dans le four de contact.

La fig. 2 représente une autre forme d'un tube de contact. Ce tube de contact 13 se compose de plusieurs éléments tubulaires 14, 15, 16 ayant des diamètres et des longueurs différents et soudés les uns aux autres. Il en résulte des sections différentes de la masse de contact.

La fig. 3 représente un tube de contact 17 dans lequel les surfaces échangeuses de chaleur sont modifiées par des ailettes soudées 18 dont la largeur décroît de haut en bas. Il en résulte également une modification de l'épaisseur de la couche de contact.

Pour opérer avec des catalyseurs suspendus, on utilise un four de contact tel que le montre la fig. 4. Celui-ci comporte une enveloppe 21 résistant à la pression, et dans laquelle le catalyseur repose sur une grille 22. Le gaz de synthèse entre par la tubulure inférieure 23 dans le four de contact. La vitesse de passage du gaz est maintenue assez élevée pour que le catalyseur soit-lui-même maintenu suspendu. La

chaleur de réaction est transmise par les tubes de refroidissement 24, pénétrant dans la chambre de catalyse, à l'eau de refroidissement en ébullition que contiennent ces tubes, et la vapeur dégagée est évacuée par les conduits collecteurs 25. Les tubes de refroidissement 24 portent des ailettes soudées 26 dont la largeur diminue de bas en haut. La surface échangeuse de chaleur est ainsi augmentée dans la partie inférieure, tandis que l'épaisseur de la couche de contact est réduite. De cette manière on peut obtenir des températures de réaction croissant de bas en haut.

Exemple 1. — Il s'agit de la synthèse d'un hydrocarbure dans un four de contact ayant un diamètre de 3 m et une hauteur de 7,5 m, dans lequel les catalyseurs reposent dans des tubes. Le four de contact contient 3 100 tubes d'une longueur de 6 m entre les cloisons à tubes, et d'un diamètre intérieur supérieur de 20 mm qui augmente de haut en bas jusqu'à un diamètre intérieur de 40 mm. Ce four de contact peut recevoir 15 m³ de catalyseur. On introduit dans ce four de contact 15 000 Nm³ de gaz de synthèse par heure sous une pression de 20 atm., et on réintroduit en circuit fermé 37 500 Nm³ de gaz par heure. La vitesse de passage des gaz, par rapport à la section libre des tubes de contact et dans des conditions normales (0°C et 760 mm de colonne Hg), est de 13,3 m/sec. à l'entrée du four, et de 3,55 m/sec. à la sortie de ce four. Le coefficient d'échange de chaleur diminue donc en partant de 538 Kcal/m²/heure pour chaque degré C à l'extrémité supérieure, jusqu'à 165 Kcal/m²/heure pour chaque degré C à l'extrémité inférieure du four, tandis que la surface échangeuse de chaleur entre le catalyseur et l'eau de refroidissement en ébullition diminue d'environ 100 % par rapport à la même quantité de catalyseur. Pour une température de 240°C de l'eau en ébullition entourant le catalyseur, on obtient à l'entrée du gaz dans les tubes de contact une température de réaction de 243°C qui, suivant l'invention, s'élève à 263°C à la sortie du gaz des tubes de contact. La production en hydrocarbures de ce four de contact s'élève à environ 40 t par jour.

Exemple 2. — On opère dans un four de contact équipé de tubes de contact d'un diamètre intérieur de 74 mm. A l'inférieur de ces tubes de contact sont disposés des tubes concentriques dont le diamètre extérieur, partant de 44 mm, décroît jusqu'à 24 mm de haut en bas. L'épaisseur de la couche ainsi obtenue dans les tubes de contact est de 15 mm en haut et de 25 mm en bas dans la section annulaire perpendiculaire à l'axe. Un four de contact d'un diamètre de 3 m reçoit 1 070 tubes de contact d'une hauteur

de 6 m. La quantité de catalyseur que peut recevoir le four est de 21 m³. On introduit dans ce four 21 000 Nm³ de gaz de synthèse par heure sous une pression de 20 atm, et il fonctionne avec 52 500 Nm³ de gaz en circuit fermé par heure. La vitesse de circulation du gaz dans la section libre des tubes de contact et dans des conditions normales (0°C et 760 mm de colonne Hg) est de 7 m/sec en haut, et s'abaisse vers le bas à 5 m/sec. Il en résulte que le coefficient d'échange de chaleur, de 249 Kcal/m²/heure et pour chaque degré C à l'extrémité supérieure du four, est réduit à 139 Kcal/m²/heure pour chaque degré C à l'extrémité inférieure du four. La surface d'évacuation de la chaleur diminue de haut en bas de 17% tandis que, pour une même charge de contact spécifique, le dégagement de chaleur dans la couche supérieure plus épaisse est de 40% inférieur à celui de la couche inférieure. Pour une température de 240° de l'eau de refroidissement en ébullition, on obtient à l'entrée du four et dans les couches d'une épaisseur de 15 mm une température de réaction de 250°C, qui augmente jusqu'à 265°C dans la couche de contact de 25 mm à la sortie du four. Le rendement du four de contact est de 58 t d'hydrocarbures par jour.

Exemple 3. — Un four de contact d'un diamètre de 3,5 m contient 5 000 tubes d'un diamètre intérieur de 31 mm et d'une longueur de 10 m, pouvant recevoir 46 m³ environ de catalyseur. Le four de contact fonctionne avec 40 000 Nm³ par heure de gaz de synthèse et avec 115 000 Nm³ par heure de gaz en circuit fermé sous une pression de 20 atm. Les tubes de contact sont munis extérieurement et à l'extrémité supérieure d'une couche isolante d'une épaisseur de 1 mm. L'épaisseur de cette couche isolante augmente de haut en bas jusqu'à 4 mm environ à l'extrémité inférieure. Le revêtement isolant peut être un émail, un silicone ou une matière similaire. On peut également isoler le tube de contact en l'enveloppant d'un deuxième tube évasé en forme conique vers le bas, de façon à ménager entre les deux tubes un espace annulaire d'une largeur radiale de 1 mm à l'extrémité supérieure et augmentant jusqu'à 4 mm à l'extrémité inférieure. Cet espace annulaire communique en un point avec la chambre à fluide gazeux ou avec la chambre à vapeur formant la partie supérieure de la chambre à fluide de refroidissement du four de contact. Dans ce cas l'espace annulaire rempli de gaz ou de vapeur dont la largeur augmente de 1 à 4 mm constitue l'isolement.

Le coefficient d'échange de chaleur, qui serait de 444 Kcal/m²/heure pour chaque degré C avec un tube non isolé, est réduit par l'isolement à 235 Kcal/m²/heure pour chaque degré C à

l'extrémité d'entrée supérieure du gaz, et à 90 Kcal/m²/heure pour chaque degré C à l'extrémité inférieure de sortie du gaz, où l'isolement est plus épais. Pour une température de 220 °C du fluide de refroidissement, on obtient à l'entrée du gaz une température de réaction de 233 °C, et à la sortie du gaz une température de réaction de 253 °C. On peut réduire davantage la température du fluide de refroidissement, même à des températures de réaction supérieures, si on prévoit des couches isolantes plus épaisses. Si on refroidit avec de l'eau en ébullition, on obtient ainsi des pressions inférieures de ce fluide de refroidissement. La conversion du gaz est de 60 % pour le CO + H₂ introduit, et le rendement du four de contact est de 90 t d'hydrocarbures par jour.

Exemple 4. — Un four de contact d'un diamètre de 3,5 m contient 1 200 tubes doubles d'une longueur de 10 m. Chaque tube double se compose d'un tube extérieur d'un diamètre intérieur de 82,5 mm, et d'un tube intérieur d'un diamètre extérieur de 30 mm communiquant avec la chambre du fluide de refroidissement. Sur chaque tube intérieur sont soudées six ailettes longitudinales régulièrement réparties sur le pourtour et ayant une longueur de 10 m. La largeur des ailettes est de 26 mm à l'entrée supérieure du gaz et décroît jusqu'à 5 mm à l'extrémité inférieure de sortie du gaz. La surface échangeuse de chaleur sur le côté du gaz est ainsi réduite de 50 % entre l'entrée et la sortie du gaz. Le four peut recevoir 53 m³ de matière de contact. Pour une introduction de 53 000 Nm³/heure de gaz de synthèse sous une pression de 20 atm, et pour une circulation en circuit fermé de 53 000 Nm³/heure, la température de réaction est de 234 °C à l'entrée et de 262 °C à la sortie du gaz pour une température de 220 °C du fluide de refroidissement. Le rendement du four de contact est de 100 t d'hydrocarbures par jour.

RÉSUMÉ

1° Procédé pour la préparation d'hydrocarbures et, éventuellement, de dérivés d'hydrocarbures par hydruation catalytique de l'oxyde de carbone avec des vitesses de passage élevées du gaz à travers la masse de contact et avec des épaisseurs de la couche de contact supérieures

à 10 m, caractérisé en ce qu'on utilise un fluide de refroidissement à température d'ébullition constante ou à peu près constante, et que la différence des températures entre la masse de contact et le fluide de refroidissement le long du parcours du fluide gazeux à travers la masse de contact est maintenue constante ou graduellement croissante;

2° L'augmentation de la différence des températures entre la masse de contact et le fluide de refroidissement est réalisée par des sections croissantes de la couche de contact dans la direction de passage du gaz;

3° La modification de la différence des températures entre la masse de contact et le fluide de refroidissement est réalisée par une réduction de la transmission de la chaleur entre la masse de contact et le fluide de refroidissement dans la direction de passage du gaz;

4° La modification de la différence des températures entre la masse de contact et le fluide de refroidissement est réalisée par une réduction de la surface échangeuse de chaleur spécifique dans la direction de passage du gaz;

5° La transmission de la chaleur à travers les parois échangeuses de chaleur à l'entrée du gaz est réduite par un isolement de ces parois, notamment sur le côté du fluide de refroidissement;

6° La différence des températures de la masse de contact entre l'entrée et la sortie du gaz est modifiée par une modification de la quantité de fluide gazeux circulant en circuit fermé;

7° A la sortie du gaz, on maintient entre la masse de contact et le fluide de refroidissement des différences de température supérieures à 10 °C et jusqu'à 50 °C;

8° Les gaz circulent de bas en haut à travers la chambre de contact, et la température à l'intérieur de cette chambre de contact est maintenue plus basse dans la partie inférieure que dans la partie supérieure.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

BLÉTRY.

