

Procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT et Société dite : LURCI
SCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 16 avril 1951, à 13^h 15^m, à Paris.

Dé livré le 15 avril 1953. — Publié le 24 août 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 20 avril 1950, au nom de
Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. — Déclaration des déposants.)

Les catalyseurs au cobalt, au nickel ou au fer utilisés pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone doivent, avant leur mise en service, être traités avec des gaz réducteurs, en particulier avec l'oxyde de carbone et/ou de l'hydrogène, étant donné que c'est seulement de cette manière que l'on obtient une activité satisfaisante du catalyseur. Ce traitement préalable, désigné par le terme de réduction ou formation du catalyseur a lieu en dehors du four de synthèse parce qu'il ne devait jusqu'ici être conduit qu'en couches minces à environ 300°. On a, jusqu'ici, en vain, cherché à traiter directement les catalyseurs d'hydrogénation de l'oxyde de carbone dans les fours de synthèse. Cette manière de travailler s'est révélée irréalisable essentiellement pour deux raisons.

L'hydrogénation de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire la synthèse proprement dite, est conduite à des pressions normales et moyennes entre 180-220°, en faisant passer, par heure, environ 80-120 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur. Dans la réduction et la formation du catalyseur on doit cependant travailler avec une température des gaz d'environ 300°. Les fours de synthèse sont habituellement utilisables pour des températures de travail allant jusqu'à environ 250°, étant donné que les dispositifs d'échange de chaleur existant dans le four (chemise de refroidissement) sont construits pour résister à une pression de vapeur allant jusqu'à environ 30 kg/cm². Dans la réduction du catalyseur, l'eau sous pression circulant dans l'élément d'échange de chaleur doit avoir une température approchant 300°, ce qui correspondrait à une pression de vapeur d'environ 85 kg/cm², à laquelle les fours de synthèse habituels ne peuvent résister.

Indépendamment de ces difficultés de l'appareillage technique, mais aussi sous le rapport de

la régularité du prétraitement du catalyseur et de la hauteur de remplissage du catalyseur à maintenir dans le four, une réduction directe dans le four de synthèse n'était pas possible jusqu'ici. La réduction du catalyseur est conduite jusqu'à maintenant en couches de 20-40 cm de hauteur seulement, parce que avec des hauteurs de couches plus grandes, on ne peut plus obtenir une réduction régulière, ce qui est encore plus gênant, c'est que le catalyseur, dans sa réduction et sa formation subit une contraction notable jusqu'à un maximum d'environ 50 % de son volume.

Des catalyseurs pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sont, après leur précipitation mis en forme à l'état encore assez humide, puis séchés à environ 110°. Un tube de catalyse de 4-5 m de haut, rempli du catalyseur mis en forme et séché de la manière habituelle à 110°, présente, lors du traitement dans un four avec des gaz réducteurs dans des conditions indiquées, une contraction de colonne de catalyse allant jusqu'à la moitié de la hauteur de remplissage initiale. Les fours de synthèse seraient, dans ce cas, remplis seulement à la moitié du catalyseur, ce qui, naturellement, ne convient pas pour la technique de marche.

On a trouvé que ces difficultés rencontrées dans l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, à savoir la réduction irrégulière du catalyseur en couches supérieures à 50 cm et la contraction des charges de catalyseur, peuvent être évitées, en faisant subir aux catalyseurs, après leur mise en forme et après un pré-séchage réalisé à 110°, avant leur réduction et leur formation avec des gaz contenant de l'oxyde de carbone et/ou de l'hydrogène, un séchage ultérieur pendant 8-24 h à 150-350°, de préférence à 175-250°, puis en soumettant les catalyseurs à la réduction, dans les fours de synthèse



en une couche de hauteur supérieure à 100 cm, de préférence de 400-1 000 cm, à l'aide de mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et/ou de l'hydrogène avec des vitesses de courant gazeux d'environ 100-200 cm/sec (rapportée à 760 mm Hg et 0°). Le séchage ultérieur du catalyseur non encore réduit réalisé à 150-350°, empêche la contraction ultérieure lors de la réduction dans le four de synthèse. Lorsque les gaz de réduction présentent une vitesse linéaire de 100-200 cm/sec, on peut réduire d'une manière tout à fait régulière même des colonnes de catalyseur de 5-10 m de haut en 60-120 minutes. Avec les vitesses de gaz de réduction, habituelles aujourd'hui, d'environ 20-40 cm/sec on ne peut obtenir une valeur de réduction régulière sur toute la colonne de catalyseur.

La réduction du catalyseur suivant l'invention peut être conduite avec du gaz à l'eau, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou d'autres mélanges de gaz qui contiennent de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans des rapports quelconques. Il est particulièrement avantageux, dans ce cas, de débarrasser les gaz de réduction, aussi complètement que possible de la vapeur d'eau et du gaz carbonique contenus. Dans les conditions données, le prétraitement réducteur des catalyseurs au cobalt et au fer peut être conduit à des températures notablement inférieures à celles auxquelles on opère jusqu'ici, par exemple entre 150-250°. On peut naturellement opérer à des températures de réduction supérieures. De basses températures de réduction sont particulièrement avantageuses lorsque le catalyseur ne doit présenter qu'une faible valeur de réduction et être utilisé pour la préparation d'hydrocarbures.

L'emploi de vitesses de gaz élevées dans la réduction du catalyseur dans le four de synthèse ne présente plus aujourd'hui de difficultés techniques, parce que la synthèse est conduite communément aussi avec des vitesses de gaz essentiellement accrues par rapport aux anciennes. Pour cette raison, la capacité des souffleries, dans chaque cas, est si élevée que l'on peut sans peine obtenir des vitesses de gaz de réduction d'environ 200 cm/sec (sous 760 mm Hg, à 0°).

Dans la réduction et la formation du catalyseur conduites suivant l'invention, qui convient principalement pour les catalyseurs au fer, on peut obtenir aussi, dans le cas d'une hydrogénation de l'oxyde de carbone conduite avec un débit de 10-20 fois le débit normal, encore une élimination satisfaisante des chaleurs de réaction dégagée à l'aide d'agents de refroidissement se composant de liquides à point d'ébullition unique, lorsque les gaz de synthèse sont envoyés sur des catalyseurs disposés d'une manière dense

dans des tubes de 20-60 mm de diamètre avec des vitesses de plus de 50 cm/sec, de préférence 200 cm/sec (calculées sous 760 mm Hg et 0° et pour la section du tube vide); en quantité horaire supérieure à 500 volumes, de préférence supérieure à 1 000 volumes de gaz frais par volume de catalyseur, et en éliminant la chaleur de réaction dégagée par échange indirect de chaleur avec des liquides ayant un point d'ébullition unique. Avec des vitesses de gaz de cet ordre, il se forme dans la phase gazeuse des mouvements tourbillonnaires satisfaisants qui amènent la chaleur de réaction rapidement et complètement aux parois du tube. Ici elle peut être éliminée rapidement et radialement du fluide de refroidissement bouillant partout d'une manière régulière, par la chaleur de vaporisation absorbée. L'homogénéité de l'agent de refroidissement agit pour que, abstraction faite des faibles différences hydrostatiques, n'importe quelle hauteur de couche de la colonne de catalyseur, on ait une possibilité satisfaisante pour l'élimination de la chaleur de réaction. De cette manière, une surchauffe nuisible du catalyseur est évitée à coup sûr.

Comme agent de refroidissement, pour le procédé suivant l'invention, conviennent de nombreux liquides bouillant dans le domaine de température de synthèse à des pressions encore facilement non prohibitives du point de vue technique. L'agent de refroidissement idéal est l'eau. Son emploi est cependant souvent limité du fait que la pression de la vapeur d'eau à la température de synthèse d'environ 270° dépasse déjà 50 kg/cm². Les épaisseurs de parois nécessaires du système de refroidissement à placer dans les fours de synthèse doivent être, dans ces conditions, si élevées que les frais de construction sont trop élevés au point de vue économique. Avec des milieux de refroidissement bouillant, sous la pression atmosphérique habituelle ou sous des pressions allant jusqu'à 10-20 kg/cm², à des températures d'environ 250-280°, on peut travailler dans l'installation de refroidissement du four avec des épaisseurs de parois relativement minces. A ce point de vue, conviennent, comme agents de refroidissement, par exemple : le glycol, l'aniline, le nitrobenzène, ou les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, de grandeur moléculaire et de domaine d'ébullition convenable. La température d'ébullition de l'agent de refroidissement doit cependant dans les conditions de marche avoir constamment une valeur telle qu'il y ait une vaporisation de l'agent de refroidissement car ce n'est que dans ces conditions qu'une élimination suffisante et intensive de la chaleur de réaction est possible.

Il est particulièrement avantageux, dans la

conduite suivant l'invention de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, de réaliser un recyclage des gaz de synthèse. Dans ce cas, on travaille, pour un volume de gaz frais, avec 0,5-10 volumes, avantageusement avec 1-4 volumes de gaz recyclés. Les pressions de synthèse peuvent être comprises entre 10 et 100 kg par cm². Au mieux, on utilise des pressions de gaz de 15-30 kg/cm². Le diamètre intérieur des tubes de synthèse peut atteindre 20-60 mm étant donné que par suite du mouvement tourbillonnaire des gaz de synthèse s'écoulant rapidement, il se produit aussi dans ce cas une élimination rapide, suffisante de la chaleur de réaction.

Un avantage au point de vue de la technique de marche du procédé de la présente invention consiste en ce que l'installation de réduction nécessaire pour la préparation du catalyseur, et la plupart du temps très important, est superflue parce que le prétraitement réducteur du catalyseur peut être réalisé directement dans le four de synthèse. Cette circonstance diminue le transport et le remplissage du catalyseur qui est possible sans nécessiter une atmosphère de protection exempte d'oxygène parce que le catalyseur non réduit ne peut s'échauffer dans sa manipulation à l'air libre.

RÉSUMÉ

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

1° On utilise des catalyseurs, au cobalt, au nickel, ou au fer qui, après leur mise en forme et un préséchage réalisé aux environs de 110°, avant leur réduction et formation, sont soumis à un séchage ultérieur à l'aide de mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et/ou de l'hydrogène, pendant environ 6-24 heures à 150-350°, de préférence 175-250°, et réduits dans le four de synthèse en couche d'une hauteur de plus de

100 cm de préférence de 400-1 000 cm, avec des mélanges de gaz contenant de l'oxyde de carbone et/ou de l'hydrogène avec des vitesses de courant d'environ 100-200 cm/sec (rapportées à 760 mm Hg et 0°);

2° On emploie des gaz de réduction contenant de l'oxyde de carbone et/ou de l'hydrogène qui ont été débarrassés aussi complètement que possible de la vapeur d'eau et du gaz carbonique qu'ils contiennent;

3° Les gaz sont envoyés sur des catalyseurs disposés d'une manière dense dans des tubes de 20-60 mm, avec des vitesses de plus de 50 cm/sec de préférence, plus de 200 cm/sec (calculées sous 760 mm Hg, à 0° et pour le tube de synthèse vide) en quantité horaire supérieure à 500 volumes, de préférence supérieure à 1 000 volumes, de gaz frais par volume de catalyseur et la chaleur de réaction dégagée est éliminée par échange de chaleur indirect avec un liquide à point d'ébullition unique;

4° On opère à des pressions de gaz de synthèse de 10-100 kg/cm², de préférence 15-30 kg/cm²;

5° Dans la synthèse, on travaille avec un rapport de recyclage des gaz de 1 volume de gaz frais pour 0,5-10 volumes de gaz recyclés, de préférence 1 volume de gaz frais pour 1-4 volumes de gaz recyclés;

6° Comme fluide de refroidissement du catalyseur, on utilise le glycol, l'aniline, le nitrobenzène ou des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques de zone d'ébullition appropriée ou d'autres liquides bouillants, sous des pressions allant jusqu'à 10-20 kg/cm² dans une zone d'environ 200-300°.

Société dite :

RESEARCHWERK AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite :

LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par représentation :

G. BLAU DE LOMÉZIE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.