

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.073.985



**Batterie de fours pour la transformation, par hydrogénation catalytique, de l'oxyde de carbone en hydrocarbures supérieurs et composés organiques oxygénés.**

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

**Demandé le 14 novembre 1952, à 13<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré le 31 mars 1954. — Publié le 30 septembre 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 10 avril 1952, au nom de Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT.)

Une installation pour la production à grande échelle industrielle d'hydrocarbures ou de composés organiques oxygénés ou de mélanges de telles substances par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone comprend un grand nombre de fours de catalyse. Le gaz à synthèse est amené à ces fours par une conduite commune. Quant aux gaz qui s'échappent du four, il se rend par un collecteur dans l'installation de condensation où on le fait passer successivement à travers des échangeurs de chaleur et des condenseurs. Dans les échangeurs de chaleur le gaz est refroidi, en général, à des températures d'environ 100 à 120 °C, afin d'en séparer la paraffine, l'huile et d'autres produits peu volatils. Dans les condenseurs s'effectue ensuite la séparation de nouvelles quantités d'huile et de l'essence ou analogues par refroidissement à une température d'environ 25 à 30 °C. On recueille ensuite, au moyen notamment d'adsorbants comme le charbon actif, les essences, les hydrocarbures volatils, etc., demeurés encore dans le gaz. Celui-ci est ensuite redistribué comme gaz « de retour », par un second collecteur, entre les divers fours après qu'il s'est réchauffé dans les échangeurs de chaleur. Une autre partie du gaz se rend de l'installation de condensation dans un second étage de synthèse qui peut être agencé de la même manière que le premier. A ce second étage peut faire même suite un troisième étage fonctionnant de façon analogue, le gaz résiduel quittant l'installation en aval du condenseur de cet étage.

Si l'on opère sans retour de gaz, c'est la totalité du gaz issu d'un étage précédant l'installation de condensation qui se rend dans l'étage suivant.

On peut simplifier les installations en mélangeant le gaz neuf à celui qui provient de l'instal-

lation de condensation en particulier au gaz de retour du premier étage. Cela dispense de prévoir une conduite de distribution spéciale pour amener le gaz neuf aux fours. Toutefois, un tel agencement ne permet pas de fournir aux divers fours de catalyse des quantités de gaz de synthèse différentes.

Dans les installations connues pour synthèse Fischer-Tropsch, les conduites qui sont nécessaires pour transférer de fortes quantités de gaz à synthèse et surtout de gaz de retour dont le volume, le plus souvent, est trois à quatre fois supérieur, ont des longueurs considérables et de grands diamètres, environ 600 à 1.000 mm, pour des pressions de 20 atm et plus. A ce propos, des conduites qui soulèvent des difficultés particulières sont celles par lesquelles les gaz issus des fours de synthèse et réchauffés dans l'échangeur de chaleur sont ramenés dans ces fours à des températures s'élevant jusqu'à 300 °C. pour annuler les dilations qui se produisent dans ces conduites reliant entre eux les divers fours de synthèse il faut recourir à de coûteux compensateurs qui sont presque toujours faits d'une matière résistant aux acides afin de les garantir contre les corrosions. De plus, des garnitures nombreuses sont nécessaires pour régler la répartition du gaz entre les divers fours.

La conduite de la batterie de fours exige une étroite surveillance. Il est en particulier difficile de réaliser une répartition uniforme du gaz entre les divers fours. De plus, il faut que la répartition soit organisée de façon telle qu'on puisse brancher chaque four successivement sur les divers étages. Ces difficultés ne sont pas sensiblement atténuées même si l'on emploie des fours modernes de grande puissance.

On parvient à surmonter celles-ci dans une large mesure grâce à la présente invention sui-

vant laquelle, dans le cas d'une installation pour synthèse et surtout si elle comprend plusieurs fours de grande puissance, on ne répartit entre les divers fours de synthèse, par des conduites d'aménée communes, que le gaz à synthèse froid, ou le gaz résiduel refroidi provenant d'un autre étage de synthèse, ou les deux, un appareil étant affecté à chacun des fours de synthèse dans lequel le gaz issu de ces fours est refroidi pour être ramené en partie au four de synthèse au moyen d'une soufflante de circulation. Par exemple le gaz neuf est réparti dans les proportions voulues entre les divers fours de synthèse et introduit dans le réseau de retour de chaque groupe de fours à synthèse. De chaque four de synthèse le gaz passe par un échangeur de chaleur dans une installation de condensation où les produits de réaction sont séparés du gaz. De cette installation de condensation, au moyen d'une soufflante et par l'intermédiaire de l'échangeur de chaleur, une partie du gaz est réintroduite sous forme de gaz de retour dans les fours de catalyse. L'autre partie du gaz issu de l'installation de condensation est conduite à titre de gaz résiduel du système de retour de chaque four dans un collecteur et évacuée par l'intermédiaire de celui-ci. Dans le cas où la synthèse est à deux ou plusieurs étages le gaz est réparti à titre de gaz à synthèse de ce collecteur entre les fours de synthèse de l'étage de synthèse suivant, par exemple du deuxième ou du troisième.

Après que le gaz résiduel en a été distrait le gaz à synthèse est amené aux divers fours, de préférence, du côté aspiration de la soufflante de circulation. Grâce à cette mesure on réalise une élévation de la pression de synthèse dans l'installation, créée par la soufflante de circulation. Il en résulte cet avantage particulier qu'une telle élévation se traduit par une augmentation du taux d'alimentation et du rendement en hydrocarbures supérieurs.

On sait que, dans la synthèse de Fischer-Tropsch, il y a intérêt à adapter la composition du gaz admis dans les fours de synthèse et notamment sa teneur en oxyde de carbone et en hydrogène à la nature et à l'âge du catalyseur. La présente invention offre la possibilité de satisfaire au mieux à cette condition et à la remplir pour chaque four particulier sans que des installations compliquées deviennent nécessaires. En effet, il suffit de conduites amenant du gaz de convertisseur contenant de l'hydrogène, ou du gaz riche en oxyde de carbone, pour fournir à chaque four de catalyse, par adjonction de gaz riche en  $H_2$  ou en  $CO$ , un gaz ayant la composition désirée.

Des moyens simples permettent également de réintroduire du gaz résiduel issu d'un étage de

synthèse subséquent dans un ou plusieurs fours de synthèse d'un étage précédent, par exemple du deuxième dans le premier, ou une partie du gaz final provenant de l'installation de synthèse dans un étage antérieur au dernier. Suivant l'invention, on prévoit à cet effet des embranchements situés en amont de la soufflante de circulation des fours de catalyse intéressés.

Dans la synthèse de Fischer-Tropsch, avant de vider les fours de synthèse de leur charge de catalyseurs, on purge ceux-ci de la paraffine en les épousant au moyen d'une fraction huile Diesel et d'une fraction essence. Ces catalyseurs retiennent alors de l'essence qu'on chasse avant le vidage. Suivant l'invention, on peut effectuer cette opération à l'aide de dispositifs de circulation dont les fours de catalyse suivant l'invention sont pourvus, par exemple en refoulant à travers les fours de synthèse, au moyen de la soufflante de circulation, du gaz résiduel de synthèse ou de l'azote, grâce à quoi on recueille dans l'appareil de condensation une grande partie de l'essence.

La réduction du catalyseur peut s'effectuer à l'extérieur du four de synthèse ou à l'intérieur même de celui-ci. Suivant l'invention, la réduction à l'intérieur du four de catalyse peut s'effectuer sans appareil supplémentaire, ce pour quoi on refoule le gaz réducteur à travers le four au moyen de la soufflante de circulation. Comme gaz réducteur, on peut employer le gaz à synthèse, ou bien, par une conduite de distribution spéciale, on amène un gaz riche en oxyde de carbone ou de l'hydrogène pur dans des systèmes de fours.

Grâce à l'invention, il devient inutile de prévoir de longues conduites collectrices pour le gaz chaud. Seuls demeurent nécessaires des collecteurs pour le gaz à synthèse froid et pour le gaz résiduel froid des divers étages. Les installations de condensation deviennent ainsi plus simples et plus faciles à surveiller, tandis qu'il n'y a pas à prévoir un nombre de soufflantes sensiblement plus grand que dans le cas des installations connues, dans lesquelles le refoulement du gaz jusqu'aux divers étages et le maintien des réserves exigeaient de nombreuses soufflantes. Grâce à l'invention, on aboutit à un nombre relativement considérable de groupes de fours de catalyse absolument identiques. Le réglage des fours devient incomparablement plus simple et plus sûr, de sorte qu'on peut constamment maintenir dans chaque four les conditions de réaction optima, ce qui n'était pas toujours possible dans les installations antérieures. En particulier, on peut désormais régler séparément pour chaque four de catalyse le rapport gaz de retour/gaz neuf sans que des conduites spéciales soient nécessaires

pour amener le gaz neuf et le gaz résiduel aux divers étages.

Un autre avantage de l'invention réside en ce qu'il est possible d'amener séparément à chaque four une quantité réduite de gaz neuf ou de modifier le rapport gaz neuf/gaz de retour dans son alimentation, de sorte que même si le catalyseur faiblit, le gaz n'en continue pas moins à être transformé uniformément et dans une large mesure.

Le dispositif suivant l'invention permet également de garnir et conduire les fours de catalyse au moyen de catalyseurs différents. Par exemple, il est possible de garnir une partie des fours de synthèse de catalyseurs générateurs principalement d'essence et une autre partie de ces fours de catalyseurs générateurs principalement de paraffine, en alimentant chaque groupe de fours au moyen d'un gaz ayant la composition convenable. On peut également réaliser une combinaison, par exemple de la synthèse de Fischer-Tropsch avec la synthèse du méthane, par exemple en vue d'obtenir des gaz résiduels riches en méthane. Le gaz à synthèse dont on dispose, par exemple du gaz résultant d'une gazéification sous pression, se trouve alors transformé dans une large mesure tout d'abord au moyen de catalyseurs générateurs d'hydrocarbures. Ensuite, ce que le gaz résiduel de cette opération contient d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'hydrogène est converti en méthane au moyen de catalyseurs de méthanisation.

On peut aussi, notamment dans le cas de fours à catalyse de petites dimensions, en brancher un petit nombre, par exemple deux ou trois, sur une soufflante de circulation commune et une installation de condensation également commune. Même en ce cas les avantages de l'invention subsistent dans une large mesure car, d'ordinaire, les fours sont mis en service et hors service par deux ou trois à la fois.

L'installation suivant l'invention est représentée schématiquement et à titre d'exemple au dessin ci-annexé. Pour plus de clarté on n'a figuré que trois systèmes de fours, dont chacun se compose du four de synthèse 1, de l'échangeur de chaleur 2, du condensateur 3 et de la soufflante de retour 4. En réalité, dans les batteries de synthèse, le nombre des fours est d'ordinaire sensiblement plus grand. De la soufflante de circulation 4 le gaz est refoulé par la conduite 5, l'échangeur de chaleur 2, la conduite 6, dans le four de synthèse 1 pour revenir, par la conduite 7, l'échangeur de chaleur 2 et la conduite 8, le condensateur 3 et la conduite 9, à la soufflante de circulation 4.

Le gaz à synthèse amené par la conduite 10 est distribué entre les divers fours de synthèse

par les conduites 11. En un point convenable, par exemple en amont de la soufflante de circulation 4, il pénètre dans la conduite 9 et s'incorpore au gaz de retour. Le gaz résiduel est dérivé, par exemple par la conduite 12, ou d'un autre point, du circuit gazeux vers la conduite de gaz résiduel 13 qui, si la synthèse s'effectue en deux étapes ou plus, sert pour distribuer le gaz à synthèse aux fours de synthèse du groupe suivant.

Cette distribution s'effectue chaque fois, par les conduites 14, entre les fours de synthèse qui fonctionnent dans le deuxième étage ou l'étage suivant. Des groupes de fours qui fonctionnent dans cet étage de synthèse le gaz résiduel se rend par les conduites 12 et 15 dans la conduite de gaz résiduel 16. Celle-ci, dans le cas d'une synthèse en trois étapes, sert pour la répartition du gaz à synthèse destiné à la troisième étape, tout comme sert la conduite 13 lorsqu'on opère en deux étapes ou bien, dans le cas de la synthèse en deux étapes, le gaz résiduel est éliminé du procédé par la conduite 16. Pour amener aux divers groupes de synthèse l'hydrogène ou les gaz riches en oxyde de carbone servant à réduire les catalyseurs et pour chasser l'essence des catalyseurs après épuisement on utilise la conduite 17, de laquelle les gaz désirés peuvent être amenés aux groupes de fours par les conduites 18.

#### RÉSUMÉ

1° Cette batterie composée de plusieurs fours de synthèse, notamment de grande puissance, et destinée à la production d'hydrocarbures intéressants, ou de dérivés d'hydrocarbures, ou des uns et des autres, par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, est caractérisée en ce qu'on ne répartit entre les divers fours que le gaz à synthèse froid, ou le gaz résiduel refroidi, ou les deux, et que le gaz qui s'échappe de chaque four est refroidi dans un échangeur de chaleur et le cas échéant un condenseur affecté à chaque four, après quoi il est amené à un autre étage de synthèse ou est évacué à titre de gaz final, ou bien retourné en partie au même four à titre de gaz de retour, utilement à travers l'échangeur de chaleur, au moyen d'une soufflante prévue pour chaque four.

2° Les embranchements servant à amener les divers gaz débouchent dans le circuit de gaz en amont de la soufflante.

3° Chaque four est muni d'un échangeur de chaleur, d'un appareil de condensation et d'une soufflante pour refouler et le cas échéant ramener du gaz provenant du four de catalyse est relié à un collecteur de gaz résiduel et à un collecteur de gaz à synthèse.

4° Aux circuits de gaz se raccorde un collec-

teur pour le gaz, de préférence riche en hydrogène, destiné à la réduction du catalyseur et/ou pour le gaz riche en oxyde de carbone ou en hydrogène et/ou pour le gaz inerte, par exemple l'azote.

5° Les divers fours de catalyse sont munis de raccordements commandés les reliant à toutes les conduites de gaz résiduel et les conduites de gaz final par lesquelles le gaz en excès quitte l'installation.

6° Un petit nombre, environ trois au maxi-

mun, de fours de catalyse, sont reliés à un système commun composé d'un échangeur de chaleur, d'une soufflante de retour et le cas échéant d'un condenseur.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite : TURGI GESELLSCHAFT

FÜR WÄRMETECHNIK M.B.H.

Par procuration :

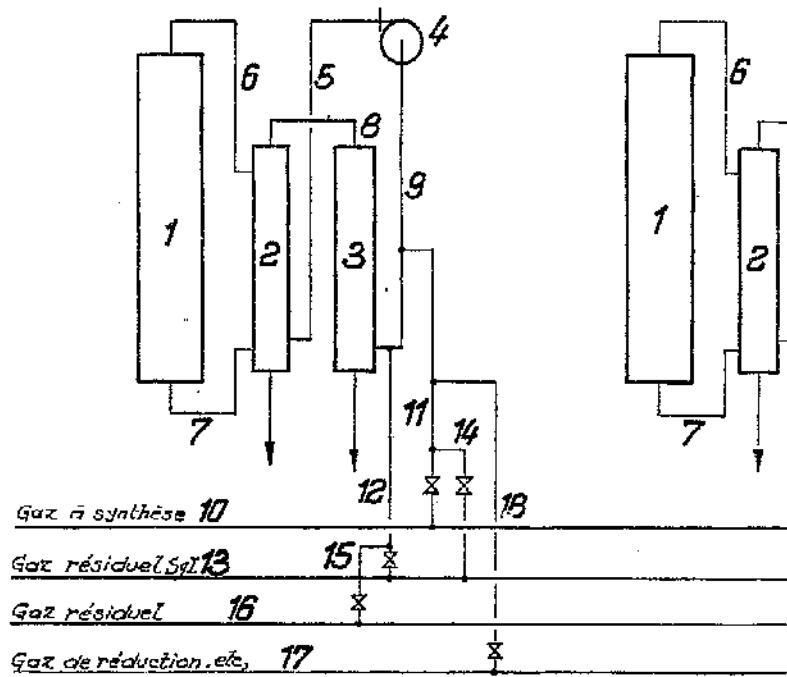
BRÉTRY.



N° 1.073.985

Sociét

Ruhrchemie A  
et Société dite : Lurgi Gesellsc



Société dite :  
Anilin- und Sulfurchemie Aktiengesellschaft  
Kaiserliche Technische Anstalt für Wärmetechnik m. b. H.

Pl. unique

