

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DES COMMUNICATIONS.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 885.784



2302

Procédé pour conduire des fours de catalyse pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone avec formation d'hydrocarbures et autres.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 9 septembre 1942, à 14^h 4^m, à Paris.

Délivré le 7 juin 1943. — Publié le 24 septembre 1943.

(3 demandes de brevets déposées en Allemagne les 14 septembre, 27 octobre 1939 et 9 avril 1940. — Déclaration du déposant.)

Pour produire par hydrogénation du monoxyde de carbone, des mélanges d'hydrocarbures tels que la paraffine, l'huile, l'essence, le « gasol », etc., en même temps
 5 que peuvent aussi se former des composés organiques renfermant de l'oxygène, on emploie des fours de catalyse comportant des éléments réfrigérants placés très près les uns des autres. C'est entre ces éléments
 10 réfrigérants, qui sont réalisés par exemple sous forme de tubes ou de parois verticales et distants les uns des autres d'environ 7 à 20 mm, qu'est placée la composition catalytique granulée. Les éléments réfrigérants
 15 sont pourvus de tubes d'eau ou analogues dans lesquels l'eau sous pression bout à la température opératoire, de sorte que l'évaporation de l'eau absorbe la chaleur à dissiper et que les éléments réfrigérants sont
 20 maintenus à température constante. Au lieu d'eau on peut aussi employer d'autres agents réfrigérants, par exemple de l'oxyde de diphényle. De tels fours sont connus sous les formes les plus diverses. La synthèse
 25 s'y effectue sous la pression normale ou sous une pression supérieure variant d'environ 2 à 20 atm et plus. Ce sont des catalyseurs au cobalt ou au fer sous forme granulée qu'on emploie de préférence.

Pour la mise en service des fours on opé- 30
 rait jusqu'à ce jour en mettant le gaz de synthèse disponible en contact avec le catalyseur et en élevant très progressivement la température dans le four jusqu'à ce que la réaction se déroule avec une rapidité suf- 35
 fisante dans le sens désiré. C'est dans ces conditions qu'on poursuivait ensuite la synthèse. Le gaz de synthèse contient en général 80 à 90 % de CO + H₂, plus d'autres 40
 constituants, tels que l'azote, l'anhydride carbonique, le méthane, qui ne participent généralement pas à la réaction. On a également fait fonctionner des fours de façon continue en service normal au moyen de gaz de synthèse dilués renfermant sensiblement 45
 moins de 80 % de CO + H₂, par exemple 60 ou 40 %. On opérerait ainsi afin d'élever les rendements et d'augmenter la capacité productive de l'installation.

Or on a trouvé qu'une façon particulière 50
 de mettre en route les fours de synthèse leur permet de fonctionner ensuite en service permanent d'une manière sensiblement plus avantageuse. Suivant l'invention, le four nouvellement garni de composition cataly- 55
 tique neuve est d'abord alimenté durant un certain temps au moyen de gaz de synthèse dilués renfermant sensiblement plus de

Prix du fascicule : 13 francs.

20 %, par exemple 60 % ou plus, de constituants inertes comme le N_2 , le CO_2 , le CH_4 , etc., le gaz de synthèse dilué étant alors utilement mis en œuvre, pendant la mise en train ou sa période initiale, bien plus abondamment que le gaz plus riche pendant le service normal subséquent.

Au bout d'une durée de fonctionnement déterminée, d'environ 2 à 8 ou 14 jours, on fait passer le four à l'alimentation par le gaz de service normal, renfermant davantage de $CO + H_2$, et c'est au moyen de ce gaz qu'on le maintient ensuite en action de manière connue.

On obtient grâce à l'invention une surprenante augmentation du rendement et de la production, c'est-à-dire que le four produit aussi bien absolument que proportionnellement davantage de produits de réaction solides et liquides que si on l'avait tout de suite mis en service en l'alimentant de gaz de synthèse normal. Dans des conditions de fonctionnement identiques la proportion de paraffine solide dans les produits solides et liquides est elle aussi plus forte qu'antérieurement. Les fours mis en train suivant l'invention réagissent, à la suite de la période initiale, à une température sensiblement moins élevée que lorsqu'on les met en service par la méthode usitée jusqu'à ce jour. La gamme de températures dans les limites de laquelle la réaction est réalisable économiquement est en conséquence plus étendue, ce qui se traduit comme on le sait par une prolongation de la durée utile de la composition catalytique.

Pour mettre les fours de catalyse en route suivant la présente invention on peut utiliser le gaz dilué normalement recueilli comme gaz final provenant de la synthèse et duquel les produits de réaction ou une partie de ceux-ci auront utilement été retirés par exemple par refroidissement. Dans le cas d'installations de catalyse à deux étapes ou plus on peut employer pour la mise en route suivant l'invention les gaz résiduels provenant du premier étage ou des étages suivants, ou des mélanges de ces gaz. On opérera par exemple en aspirant au moyen d'un ventilateur le gaz résiduel du second étage, éventuellement mélangé avec du gaz résiduel du premier et le cas échéant après

élimination des produits solides et liquides et en les introduisant à raison de 100 à 1.000 m^3 normaux par mètre cube de composition catalytique dans les fours de catalyse à mettre en route. Ici encore on commence l'opération à une température de réaction peu élevée, par exemple de $150^\circ C$, et l'on élève cette température en l'espace de quelques heures jusqu'à ce qu'environ 60 à 99 % du $CO + H_2$ introduit dans le four soient transformés. Les gaz recueillis à la sortie du four de catalyse à mettre en service peuvent être amenés par les conduites existantes à l'installation de condensation prévue pour l'ensemble de l'installation. Dans le cas le plus simple on n'a donc besoin pour mettre en œuvre le procédé suivant l'invention que d'un seul ventilateur et d'un seul réseau de conduites permettant d'amener à n'importe quel four de catalyse individuel ou n'importe quel groupe distinct de fours de catalyse le gaz provenant des conduites de gaz résiduel et refoulé par le ventilateur. Le four est ainsi maintenu en action jusqu'à ce qu'un certain état d'équilibre se soit établi dans la réaction, ce qui est le cas le plus souvent au bout de peu de jours. On augmente ensuite peu à peu la richesse du gaz d'alimentation en oxyde de carbone et hydrogène, par exemple en accroissant la proportion primitivement maintenue faible de gaz neuf et en diminuant le complément de gaz résiduel, jusqu'à ce qu'au bout par exemple de 20 à 40 heures le four travaille normalement sur du gaz à forte teneur en passage direct, c'est-à-dire sans adjonction de gaz diluants. Au cours de cette mutation il faudra veiller de manière connue en soi, par exemple en choisissant convenablement la température ou le taux d'alimentation en gaz ou par ces deux moyens à la fois, à ce qu'il ne se produise pas ce qu'on appelle des coups de feu, qui se manifestent par exemple par des dépôts de suie dans le catalyseur et par une abondante formation de méthane. Pour la mutation on peut cependant opérer aussi d'autre manière, par exemple en abaissant d'abord de 10 à $20^\circ C$ la température du four, à la suite de quoi on procède au passage à l'alimentation par du gaz de synthèse concentré normal. On élève alors la

température de réaction avec précautions jusqu'à ce qu'on ait atteint le taux de transformation désiré. La mise en route par les techniques suivant l'invention permet d'obtenir une température de régime de 8 à 10° C moins élevée que lorsqu'on opère de la façon connue à ce jour. Cette température de réaction moins élevée s'accompagne d'une plus faible formation de méthane, de rendements supérieurs et d'une plus abondante formation de paraffine.

Pour mettre un four de catalyse en service suivant l'invention on peut aussi procéder en conduisant les gaz de réaction en circuit fermé après élimination d'une partie des produits de réaction, auquel cas il sera utile d'employer une installation de condensation, et le cas échéant une installation à charbon actif, distincte de petites dimensions dont la capacité suffit tout juste pour le traitement des gaz provenant des fours de catalyse en voie de mise en route. S'il est vrai que cette façon de procéder exige des dépenses d'établissement un peu plus élevées, elle présente toutefois cet avantage qu'aucune perturbation n'est apportée dans l'ensemble de l'installation par les fours à mettre en service. On retire du circuit fermé une quantité de gaz correspondant à celle qu'on introduit nouvellement et l'on en tire éventuellement parti pour d'autres usages.

Dans le cas d'installations de catalyse à deux ou plusieurs étages dans lesquelles on introduit du gaz neuf dans un premier étage, fonctionnant avec ou sans cycle de gaz fermé, et dans lesquelles le gaz provenant de cet étage est traité, en mélange ou non avec des quantités de gaz neuf plus faibles que dans le premier étage, dans un ou plusieurs étages subséquents, le procédé suivant l'invention peut revêtir encore une autre forme.

Suivant l'invention en effet, dans le cas d'installations de catalyse à deux étages ou plus, on peut brancher comme dernier étage de synthèse tous les fours de catalyse nouvellement garnis et les démarrer en les alimentant au moyen d'une quantité des gaz provenant de l'étage précédent plusieurs fois supérieure à celle dont un four de catalyse du premier étage ou d'étages précé-

dents est en moyenne alimenté en gaz neuf. Quelque temps après, par exemple au bout de quelques jours, on branche en étage ou étages antérieurs les fours de catalyse ainsi démarrés en dernier étage et on les alimente alors d'abord au moyen de gaz neuf et de gaz de retour. L'abondante alimentation en gaz prévue suivant l'invention pour les fours de catalyse à démarrer en dernier étage, par exemple en second étage peut même être maintenue pendant quelques semaines, jusqu'à environ deux mois, sans que le rendement baisse sensiblement. Lorsqu'on branche ensuite en premier étage fonctionnant avec ou sans circuit fermé le catalyseur ainsi épuisé pour le haut rendement du deuxième étage, il peut produire pendant de nombreux mois avec un bon effet utile.

Dans le cas de cette forme d'exécution du procédé suivant l'invention il faut que chaque four de catalyse puisse être branché en étage de rang quelconque. A cet effet il serait en soi, nécessaire de munir chaque four de catalyse de deux raccords d'entrée et de deux raccords de sortie de gaz et de prévoir dans le bâtiment des fours de catalyse une conduite collectrice pour le gaz d'alimentation respectivement de premier et de deuxième étage ainsi que d'une conduite collectrice pour le gaz d'échappement respectivement de premier et de deuxième étage. Or suivant l'invention, lorsque le premier étage fonctionne avec circuit fermé de gaz, il s'est révélé particulièrement expédient, au lieu de cette disposition, de n'alimenter chaque four de catalyse ou chaque groupe de fours de catalyse qu'à partir d'une seule et même conduite collectrice affectée au gaz de circuit et de supprimer la conduite collectrice affectée au gaz d'alimentation du second étage.

L'opération se déroule alors par exemple de la manière suivante : Comme le gaz de circuit, tant qu'aucun gaz neuf ne lui est encore adjoint, est le même que le gaz d'alimentation du second étage, le branchement d'un four en second étage en vue de la mise en service du catalyseur se réduit à relier ledit four par son entrée à la conduite collectrice du gaz du circuit et par sa sortie à la conduite collectrice affectée au gaz

d'échappement du second étage. Si dès lors, un four de catalyse ayant été employé durant 2 à 6 semaines pour le fonctionnement forcé en second étage, il s'agit de le dé-

5 marquer suivant l'invention en 8 ou 14 jours, ou à la suite de cela de le brancher encore en premier étage, il suffit de le couper à sa sortie de la conduite collectrice affectée au

10 raccorder à la conduite de sortie du gaz de circuit. Le seul changement qui intervienne à l'entrée du gaz dans le four est que désormais une quantité calculée de gaz neuf est ajoutée au gaz de circuit.

15 Comme on l'a déjà fait remarquer, il est cependant possible aussi d'opérer sans circuit fermé de gaz au premier étage. Cette forme d'application de l'invention tire donc en outre parti de cette observation que, le

20 four étant abondamment alimenté en gaz dilués et fonctionnant à température élevée en proportion, on obtient au cours de 1 à 2 mois une faible formation de méthane et un traitement satisfaisant. Toutefois,

25 dans le cas d'un fonctionnement prolongé dans ces conditions rigoureuses, le catalyseur est à bout de résistance, de sorte que le procédé ne demeure économiquement applicable qu'à la condition de ne jamais

30 opérer en dernier étage qu'avec des compositions catalytiques jeunes et de les monter, au bout de 1 à 2 mois, en étages antérieurs où, sous une charge plus faible et au moyen de gaz plus concentré, ils fonctionnent

35 encore mieux que des fours branchés en permanence durant le même temps soit en premier soit en second étage.

Le procédé suivant l'invention est encore réalisable d'autre façon; par exemple, on

40 peut opérer en deux étages en branchant suivant l'invention, en aval des fours de catalyse d'un premier étage normalement conduits, des fours de catalyse bien plus abondamment alimentés de gaz, fours qui

45 traitent le gaz de premier étage débarrassé de tout ou partie des substances condensables et qui, après une durée de fonctionnement convenablement brève, sont ensuite intégrés au premier étage. D'autre manière,

50 dans le cas de ce fonctionnement ou d'un fonctionnement normal à deux étages ou plus, on peut appliquer en deux étages ou

plus le procédé subséquent suivant l'invention par exemple en traitant complémen-

55 tairement de façon identique dans un second étage, après en avoir retiré les substances condensables, les gaz provenant d'un premier étage d'aval supranormalement alimenté du procédé suivant l'invention.

A la lumière du dessin ci-annexé on va

60 décrire de façon plus détaillée un montage pris comme exemple.

1 et 2 désignent des fours de catalyse d'une installation de synthèse fonctionnant à deux étages. Le gaz neuf est amené par la

65 conduite 3. Le four 1 fonctionne par exemple comme premier étage. En conséquence il est alimenté en gaz neuf provenant de la conduite collectrice 3 par la conduite de dérivation 4. La valve 5 est par suite ou-

70 verte. Le four 1 est en outre raccordé à la conduite de gaz de circuit 4 grâce à un réglage approprié de la valve 7 commandant la conduite de dérivation 8. Les gaz sortent

75 du four par la conduite 9 et se rendent dans la conduite collectrice 11 par la valve ouverte 10 affectée au gaz de sortie du premier étage. Ce gaz traverse ensuite par exemple l'appareil de condensation 12 où il

80 abandonne les produits de réaction condensables à la température normale. Dans l'appareil à charbon actif 13 il est ensuite débarrassé de l'essence et autres substances volatiles pour être ensuite ramené par le ventilateur 14 dans la conduite 6 affectée

85 au gaz de circuit. 15 et 16 désignent des conduites qui établissent la communication entre le ventilateur 14, l'appareil à charbon actif 13 et les condenseurs 12. Des fours de catalyse du premier étage le gaz

90 de circuit, refoulé par l'aspirateur 14, se rend par 7 et 8 au four 2 chargé de composition catalytique neuve et fonctionnant comme second étage. A cet effet, on l'isole de la conduite de gaz neuf en fermant la

95 valve 5. Sa valve 10 est de même fermée dans la conduite d'évacuation 9 tandis que la valve 17 est ouverte. Le gaz issu du four se rend ainsi par la conduite de dérivation 18 dans la conduite collectrice 19 affectée

100 au gaz d'échappement du second étage. Dans les condenseurs 20 et l'installation d'adsorption 21 ce gaz est débarrassé des substances intéressantes, pour être amené

par la conduite d'évacuation 22 à des destinations quelconques.

Pour faire passer en premier étage les fours 2 on ouvre la valve de gaz neuf 5 et la valve 10 comprise dans la conduite d'évacuation 9 et l'on ferme la valve 17.

Grâce à la faculté d'amener directement à chaque four particulier ou à chaque groupe particulier de fours du gaz neuf et du gaz de circuit, on parvient à régler à volonté pour chaque four ou groupe de fours le rapport gaz neuf : gaz de circuit ainsi que les quantités individuelles de ces gaz et en particulier à les adapter dans chaque cas à l'activité du catalyseur. Par exemple, un four de catalyse qu'en deuxième étage on avait alimenté à raison de 3.000 m³ normaux de gaz par heure peut, en premier étage, être alimenté d'abord au moyen de la même quantité de gaz de circuit, à la suite de quoi on peut adjoindre des quantités croissantes de gaz neuf, par exemple 250 m³ pendant le premier mois, 500 pendant le second, 750 pendant le troisième et 1.000 pendant le quatrième. Le gaz d'alimentation devient ainsi de plus en plus concentré à mesure que le catalyseur vieillit. Bien mieux, on a également la possibilité, le catalyseur continuant à vieillir, de réduire graduellement la proportion de gaz de circuit pour aboutir finalement, lorsque le catalyseur est presque épuisé, au régime pour lequel la proportion de gaz de circuit est réduite à zéro et le four de catalyse intéressé est alimenté uniquement au moyen de gaz neuf concentré. Dans une installation fonctionnant suivant l'invention la température des fours de catalyse peut être maintenue constante pendant toute la durée utile du catalyseur, ce qui a une très grande influence sur la stabilité des produits, leur composition et la durée utile du catalyseur. Cependant, on peut aussi opérer, comme il est en soi connu de le faire, à une température croissant en proportion de la durée utile des catalyseurs.

Exemple 1. — Deux fours de catalyse de construction connue, contenant chacun 10 m³ d'un catalyseur granulé à base de cobalt, de thorium et de terre d'infusoires, de composition connue, placé en couche épaisse de 10 mm entre des doubles-tubes

refroidis par l'eau sous pression et alimenté, l'écoulement s'effectuant du haut vers le bas, en gaz de synthèse sous une pression de 7 atm, ont été mis en service comme suit :

a. Four 1; méthode classique.

On a alimenté le four de catalyse à raison de 500 m³ d'un gaz de synthèse ainsi composé : 28 % de CO, 54 % de H₂, 14 % de CO₂, 3,5 % d'azote, 0,5 % de méthane. On a lentement élevé la température à 155° C, point auquel la réaction s'est amorcée. On a dès lors porté l'alimentation en gaz à 1.000 m³ par heure et élevé très prudemment la température, en l'espace de 8 jours, de manière à atteindre une contraction de gaz de 56 %, ce qui s'est produit à une température de 189° C. Le four de catalyse s'est tout d'abord stabilisé à cette température. Par suite d'une baisse progressive de l'activité il a été ensuite nécessaire d'élever peu à peu au cours de six mois la température de 10° C au total, c'est-à-dire de la porter à 199° C. Le rendement moyen pendant l'ensemble de la durée de fonctionnement a été de 95 g de produits liquides et solides par mètre cube de gaz idéal, leur composition étant de 20 % de paraffine bouillant au-dessus de 320° C, 25 % d'huile bouillant entre 200 et 320° C et 55 % d'essence bouillant au-dessous de 200° C.

b. Le second four de catalyse, qui était garni du même catalyseur, a été mis en route en le maintenant d'abord, lui et les conduites et installations de condensation connexes, simplement rempli de gaz de synthèse. Du four le gaz se rendait par un appareil de condensation et une installation à charbon actif à un aspirateur de circulation débitant par heure 3.000 m³ normaux et qui faisait passer sans interruption le gaz en circuit fermé à travers le four. La température du four, de 150° C au début, a été portée en quelques heures à 185° C, cependant qu'on n'introduisait du gaz neuf (en quantité croissante d'environ 300 jusqu'à 500 mètres cubes normaux par heure) que dans la mesure juste nécessaire pour maintenir la pression d'ensemble dans le système. Dès que ce dernier s'est ainsi trouvé rempli de gaz de circuit très chargé en constituants inertes on a introduit du gaz neuf à raison de 1.500 mètres cubes nor-

maux par heure tout en dérivant une portion correspondante du gaz de circuit dans le gaz résiduel de l'installation principale. Le gaz issu du four de catalyse contenait maintenant pendant les deux premiers jours de fonctionnement moins de 5 % de CO + H₂, et le gaz d'alimentation, constitué par le mélange de gaz de circuit et de gaz neuf, un peu moins de 30 % de CO + H₂. Au bout de deux jours, en raison de la baisse de l'activité initiale du catalyseur, le taux d'alimentation en gaz neuf a été réduit à 1.200 m³. Au bout des trois nouveaux jours on a abaissé à 1.000 m³ la quantité de gaz en même temps qu'on a sans interruption réduit à zéro la quantité en circuit, cependant que la température de réaction du four de catalyse pouvait être abaissée à 179° C. Le four de catalyse ainsi mis en route fonctionnait donc à une température de 179° C, tandis qu'il était nécessaire de conduire le four-témoin à une température de 189° C, le taux de transformation étant le même pour les deux fours.

Le procédé suivant l'invention offre cet autre avantage que l'activité de fonctionnement particulièrement grande de la composition catalytique mise en train rend pos-

| | | |
|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 4 ^e mois..... | 500 m ³ de gaz neuf et | 2500 m ³ de gaz de circuit |
| 5 ^e — | 750 | 2000 |
| 6 ^e — | 1000 | 1500 |
| 7 ^e — | 1250 | 1000 |
| 8 ^e — | 1500 | 500 |
| 9 ^e — | 1750 | 0 |

Au lieu d'augmenter l'alimentation en gaz neuf dans le premier étage en raison du vieillissement du catalyseur, on peut aussi adopter immédiatement comme alimentation en gaz neuf la valeur moyenne de 1.000 m³ normaux par heure du présent exemple. Mais il faut alors qu'un abaissement de température du four de catalyse intervienne lors de son entrée en premier étage, à la suite de quoi l'adaptation à l'activité du catalyseur, qui décroît avec le temps, s'obtiendra par une lente élévation de la température, par exemple de 1 à 2° C toutes les quatre semaines.

Exemple 3. — Dans les installations de catalyse connues fonctionnant en deux étages et lorsqu'on emploie des catalyseurs à

sible un fonctionnement comportant des taux d'alimentation considérables et des températures proportionnellement élevées sans accroissement excessif de la formation de méthane. On parvient ainsi à produire en prépondérance de l'essence tout en immobilisant un capital réduit.

Exemple 2. — Une grande installation, comprenant 100 fours de catalyse en premier étage et 50 en second, fonctionne suivant l'invention avec 100 fours de catalyse en premier étage et 20 fours de catalyse en second étage. Quant aux fours restants, on peut les utiliser pour un accroissement de capacité productive de l'usine.

En service, chaque four est mis en route en second étage, et il y demeure par exemple pendant deux mois avec une alimentation horaire de 3.500 m³ de gaz résiduel provenant du premier étage. Au bout de deux mois on branche le four de catalyse en premier étage avec adjonction de 250 mètres cubes normaux de gaz neuf par heure et soustraction d'un cubage double de gaz de circuit. Au cours des mois suivants les conditions de service se présentent comme suit, les alimentations étant exprimées en mètres cubes normaux par heure :

haute activité à base de cobalt on se sert ordinairement comme gaz primitif d'un gaz ayant la composition suivante,

| | |
|-----------------------------|----|
| 14,5 % de CO ₂ , | |
| 28,0 % de CO, | |
| 53,0 % de H ₂ , | 80 |
| 0,5 % de CH ₄ , | |
| 4,0 % de N ₂ , | |

La diminution de volume que le gaz envoyé dans le premier étage des fours de catalyse subit du fait de la réaction est d'environ 60 %. Après l'élimination des produits abandonnés par le gaz final refroidi provenant de cet étage il demeure un gaz contenant environ

| | |
|--|----|
| 36 % de CO ₂ , | 90 |
| 1 % de C _n H _m , | |

- 19 % de CO,
 25 % de H₂,
 9 % de CH₄,
 10 % de N₂.
- 5 Après la réaction dans le deuxième étage et lorsque les substances condensables ont été éliminées il subsiste alors un gaz ayant par exemple la composition suivante :
- 10 46,0 % de CO₂,
 1,5 % de C_nH_m,
 14,0 % de CO,
 11,5 % de H₂,
 13,0 % de CH₄,
 14,0 % de N₂.
- 15 La diminution de volume du gaz dans le second étage est d'environ 35 %.
- Le poids de cobalt contenu dans chaque four de catalyse de construction courante est d'environ 800 à 1.000 kg, et l'alimentation horaire de chaque four est d'environ
- 20 1.000 m³ normaux de gaz. En raison de la diminution de volume, à 10 fours de premier étage correspondent 4 fours de second étage.
- 25 Pour 1 m³ de CO + H₂ dans le gaz primitif on recueille aujourd'hui environ 130 à 135 g. d'essence, huile et paraffine.
- Or on a constaté que, suivant l'invention, il est économiquement plus avantageux
- 30 d'opérer en trois étapes en n'employant pour le troisième étage de synthèse, qu'un petit nombre de fours de catalyse nouvellement garnis et en les alimentant beaucoup plus abondamment qu'il n'est d'usage, par
- 35 exemple de 2 à 4.000 m³ ou plus de gaz par heure. Ces fours ne demeurent alors en troisième étage par exemple que durant les deux premiers mois, après quoi on les branche en étage antérieur, par exemple en premier ou en deuxième étage. On parvient
- 40 alors à réaliser une transformation presque intégrale du monoxyde de carbone et de l'hydrogène présents dans le gaz primitif. On obtient ainsi une amélioration de ren-
- 45 dement d'environ 10 g. par mètre cube normal de mélange CO + H₂ présent dans le gaz primitif.
- On peut améliorer encore ce résultat en adjoignant de plus un peu de gaz à l'eau
- 50 converti au gaz résiduel, enrichi en oxyde de carbone, provenant du deuxième étage, avant son admission dans le troisième étage.

Cela permet d'augmenter encore le taux de transformation du gaz. On obtient un rendement supplémentaire d'environ 15 g. par rapport au procédé antérieur à deux étages. 55

Il y a intérêt à ce que dans le troisième étage de réaction la température soit maintenue d'environ 5 à 20° C plus élevée que dans les étages antérieurs. 60

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour conduire des fours de catalyse pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone avec formation de mélanges d'hydrocarbures tels que la paraffine, l'huile, l'essence, le « gasol », etc., en même temps que peuvent également se former des composés organiques renfermant de l'oxygène, consistant à mettre en service un four (ou un groupe de fours) garni de composition catalytique neuve en l'alimentant d'abord au moyen d'un gaz renfermant sensiblement plus de constituants inertes, comme l'azote, l'anhydride carbonique, le méthane, etc., par exemple 40 à 70 % de ces constituants, que le gaz de synthèse amené aux autres fours ou à ceux du même étage de synthèse puis, au bout d'un certain temps, par exemple de 1 à 14 jours jusqu'à 2 mois environ, à faire passer le four à l'alimentation par le gaz de synthèse amené aux autres fours ou aux fours du même étage de synthèse, gaz qui contient sensiblement moins de constituants inertes, le gaz de synthèse dilué étant alors utilement mis en œuvre, pendant la mise en train ou la période initiale de celle-ci, bien plus abondamment que le gaz plus riche ne l'est pendant le service normal subséquent; 75

2° On abaisse la température de réaction en prévision du changement de service, après quoi on l'élève peu à peu; 80

3° Pour changer le service on augmente progressivement ou par étapes la teneur du gaz en monoxyde de carbone et hydrogène; 85

4° Pour la mise en route des fours de catalyse, on emploie des gaz à forte teneur en constituants inertes, provenant de l'installation de fours de catalyse elle-même, qu'on aura débarrassés par exemple par refroidissement de tout ou partie des produits de la réaction; 90

5° Les gaz employés pour la mise en

route sont conduits en circuit fermé à travers le four à démarrer;

5 6° On tire parti dans les aménagements de l'installation de catalyse des gaz issus du four à démarrer ou de la portion de gaz soustraite au circuit;

7° Les gaz issus du four à démarrer sont conduits dans une installation de condensation spécialement prévue à cet effet et de laquelle le gaz est éventuellement réintroduit dans le four à démarrer;

15 8° Les gaz dilués nécessaires pour la mise en route sont produits dans le four de catalyse, à démarrer lui-même, avec circulation fermée des gaz à travers le four et une installation de condensation spéciale, le four étant conduit tout d'abord à très basse température de réaction;

20 9° On n'introduit de gaz neuf dans le four qu'autant que c'est nécessaire pour maintenir tout juste la pression d'ensemble dans le circuit et le four;

25 10° Après la production du gaz de circulation dilué dans le four à démarrer, avec soustraction au circuit d'une quantité correspondante de gaz résiduel, on emploie pour commencer une quantité de gaz neuf sensiblement supérieure à l'alimentation normale du four, qui est de 100 m³ normaux par heure et par mètre cube de composition catalytique, puis, au bout d'un certain temps et tout en ramenant à zéro la quantité de gaz de circuit, on abaisse progressivement ou par paliers la quantité de gaz neuf au taux d'alimentation normal, 35 cependant qu'on peut, le cas échéant, faire intervenir un abaissement de la température de réaction;

40 11° Dans le cas d'installation de catalyse à plusieurs étages, les fours de catalyse sont d'abord branchés en dernier étage de synthèse, et ils y sont alimentés au moyen d'une quantité de gaz plusieurs fois supérieure à l'alimentation moyenne en gaz neuf d'un four de catalyse de premier étage,

puis, au bout de quelques semaines, les 45 fours de catalyse ainsi démarrés en dernier étage sont branchés en étage ou étages antérieurs où, après le changement de service, on les fait le cas échéant fonctionner avec circuit fermé de gaz; 50

12° Pour amener un four de catalyse, démarré en dernier étage, par exemple en second étage, à fonctionner dans l'étage précédent, par exemple en premier étage, on adjoint au gaz d'alimentation du four de catalyse des quantités lentement croissantes de gaz neuf et l'on raccorde le gaz de sortie à la condensation du nouvel étage de fours de catalyse; 55

13° En même temps qu'on augmente progressivement ou par paliers l'adjonction de gaz neuf, on diminue progressivement ou par paliers la quantité de gaz en circuit, celle-ci pouvant, le cas échéant, être finalement réduite à zéro, si bien qu'à la fin de sa durée active, le four de catalyse considéré fonctionne par alimentation au gaz neuf non dilué; 60 65

14° La température de réaction est maintenue constante pendant toute la durée utile du catalyseur; 70

15° Dans la mise en œuvre du procédé, on élimine entre les divers étages tout ou partie des produits de réaction condensables; 75

16° On opère dans des fours de catalyse comportant de minces couches de catalyseur disposées entre des éléments réfrigérants montés à courte distance les uns des autres, et sous des pressions comprises entre environ 3 et 20 atm.; 80

17° Avant d'admettre le gaz dans le four à démarrer, on lui ajoute des gaz renfermant de l'hydrogène.

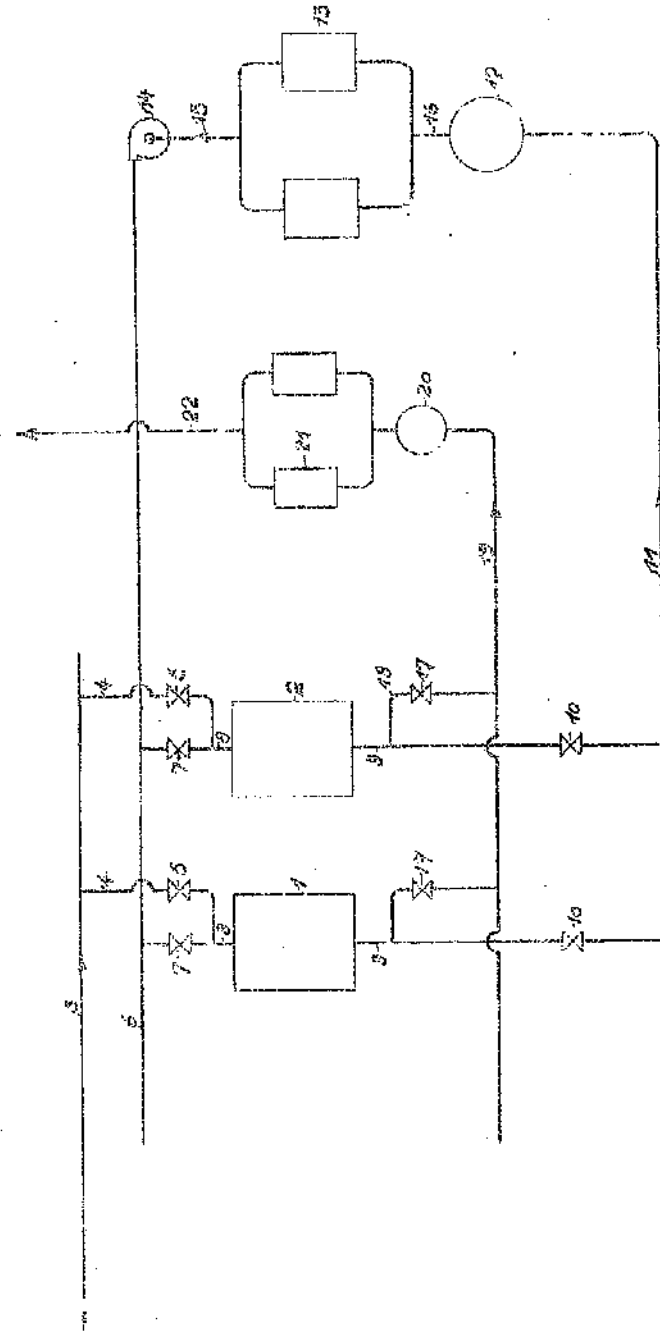
Société dite : METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procurator :

BÉRAY.

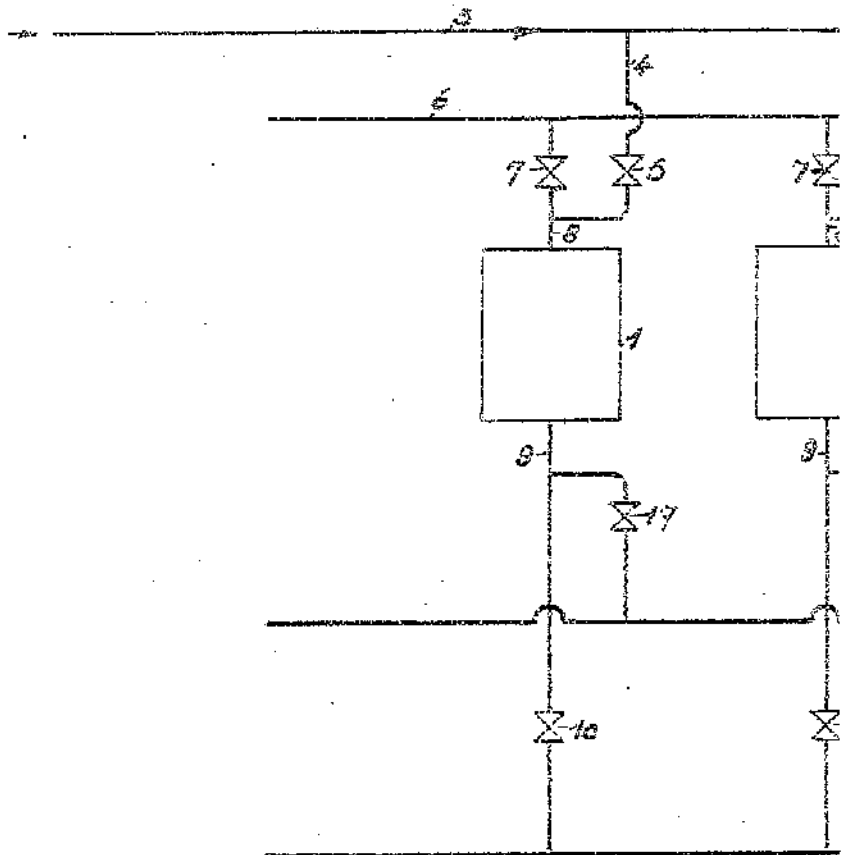
№ 989.734

Société dite :
Metallgesellschaft Altrimgesellschaft



N° 885.784

Metallgesellschaft



Société dite :
Gesellschaft Aktiengesellschaft

Pl. unique

