



Procédé de valorisation des huiles lourdes, goudrons et résidus de cracking, en vue d'obtenir des mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 22 mai 1950, à 13^h 17^m, à Paris.

Dé livré le 15 octobre 1952. — Publié le 9 janvier 1953.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 27 juin 1949. — Déclaration du déposant.)

Dans le traitement des pétroles, prennent naissance comme sous-produits de grandes quantités d'huiles hydrocarburés à point d'ébullition élevé, de goudrons, résidus de cracking, et résidus huileux spéciaux. Des résidus analogues se produisent aussi, par exemple, dans l'hydrogénation des carburants, dans la sulfuration du carbone et autres procédés particuliers de valorisation des carburants. Pour de tels sous-produits, on n'a pas trouvé, jusqu'ici, d'emploi propre et rémunérateur, de telle sorte que, en général, ils ne sont utilisés que comme huile de chauffage. Mais ici aussi les possibilités de vente sont limitées. Une gazéification rationnelle de ces résidus présente, principalement à cause de leurs propriétés physiques, des difficultés notables.

La demanderesse a découvert que, à partir de tels résidus, on peut obtenir, d'une manière particulièrement avantageuse, des gaz industriels de valeur, lorsque ces résidus sont brûlés avec de l'oxygène ou des substances contenant de l'oxygène, le cas échéant avec addition de vapeur d'eau, gaz carbonique, et/ou de méthane, de préférence sous pression, de façon à donner des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, ces mélanges gazeux étant ensuite utilisés, d'une manière connue, de préférence pour l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone. Les mélanges gazeux ainsi obtenus conviennent aussi pour beaucoup d'autres synthèses; ils peuvent, par exemple, être utilisés comme gaz pour la distribution à grande distance, gaz de ville et autres emplois analogues.

Le rapport oxyde de carbone-hydrogène des mélanges gazeux formés peut être modifié, dans de grandes limites par modification des additions d'oxygène, gaz carbonique et méthane, et on peut obtenir ainsi celui qui convient pour la synthèse désirée. Lors de l'obtention de gaz de synthèse appropriés pour l'hydrogénation

catalytique de l'oxyde de carbone l'addition d'oxygène, gaz carbonique et méthane est calculée de telle sorte qu'on obtienne un mélange contenant 0,6-2,5 volumes d'hydrogène pour un volume d'oxyde de carbone. On peut ainsi se conformer aux propriétés du catalyseur, employé pour l'hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Avec des catalyseurs au fer les composants du gaz doivent se trouver dans le rapport dans lequel ils sont transformés par le catalyseur. Pour obtenir un traitement des gaz correct, l'addition d'oxygène, vapeur d'eau, gaz carbonique et/ou de méthane, dans la combustion des résidus suivant l'invention, est réglée de telle sorte que l'on obtienne des mélanges de gaz, qui contiennent (dans les limites de 0,6-1,5 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone) une quantité d'hydrogène telle que les deux composants soient entièrement transformés par le catalyseur au fer. Pour l'obtention de composés organiques oxygénés, on emploiera, également avec des catalyseurs au fer, des mélanges gazeux contenant 0,7-0,9 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone.

Le gaz carbonique nécessaire peut être isolé des gaz résiduels de la synthèse en question, de préférence l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, de la manière bien connue, par exemple par lavage à l'eau sous pression ou par absorption dans une lessive de carbonate de potassium. Dans le cas du lavage à l'eau sous pression, la détente de la solution est réalisée de préférence en plusieurs étages et on utilise, comme mélange d'addition contenant du gaz carbonique, de préférence les gaz recueillis dans les premiers étages de la détente.

Lorsque, dans le cas de la combustion incomplète des résidus à traiter, il est nécessaire d'ajouter du méthane, les gaz résiduels de la synthèse, de préférence l'hydrogénation cata-

lytique de l'oxyde de carbone, sont introduits, en partie, dans la zone de combustion. On peut aussi introduire dans la mesure nécessaire des gaz résiduels après la combustion.

La combustion incomplète à conduire, suivant l'invention, des résidus en question donne des mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène mélangés se trouvant à des températures très élevées. Cette chaleur externe élevée, peut être utilisée, avant le traitement des mélanges gazeux, par exemple pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, préalablement pour l'obtention de force motrice. Il est particulièrement avantageux d'utiliser cette chaleur sensible en utilisant les gaz dans une turbine à gaz. Dans ce but, on peut utiliser des turbines à gaz, qui sont traversées directement par les gaz chauds ou des turbines qui travaillent avec un volume de gaz tournant en circuit fermé, gaz auquel, par échange indirect de chaleur, est cédée la chaleur sensible des mélanges chauds oxyde de carbone-hydrogène.

Sur le dessin annexé, on a représenté, à titre d'exemple nullement limitatif, un mode de réalisation de l'invention.

Sur ce dessin :

Les figures 1 et 2 représentent schématiquement des installations pour l'obtention des mélanges gazeux ;

Les figures 3 et 4 représentent schématiquement des installations d'utilisation de la chaleur sensible.

Le résidu à traiter, par exemple, une huile de chauffage à point d'ébullition élevé, se trouve dans un réservoir 1 (fig. 1) et est transféré à l'aide d'une pompe 2 dans une chambre de combustion 3. Là, à lieu, avec addition de gaz contenant de l'oxygène, gaz, qui, par une conduite 4, traversent l'échangeur de chaleur 5, la combustion incomplète. A l'intérieur d'une chambre de réaction 6 disposée à la suite est montée une installation d'échange de chaleur 7, ayant pour but de transférer la chaleur de combustion à des agents liquides ou gazeux.

Le mélange gazeux traverse ensuite un réfrigérant 8 et arrive dans une installation de désulfuration 9. Le mélange gazeux suffisamment purifié là est utilisé ensuite dans un four de synthèse 10 pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone. Les produits de synthèse formés sont séparés dans une installation 11 disposée à la suite, installation qui peut se composer, par exemple, d'une installation de condensation, une installation de lavage, une installation à charbon actif ou avantageusement une combinaison d'installations de ce genre.

Les gaz résiduels débarrassés des produits de synthèse passent dans une tour de lavage 12,

où, sous une pression élevée, ils sont débarrassés à l'aide d'eau ou de solvants appropriés, de leur teneur en gaz carbonique. Pour la détente des solutions contenant le gaz carbonique, on se sert de deux récipients détenteurs 13 et 14 disposés à la suite l'un de l'autre, et d'une tour de dégazage 15. Les gaz s'échappant des récipients 13 et 14 sont réintroduits dans la zone de combustion. Le liquide utilisé pour l'enlèvement par lavage du gaz carbonique retourne par une conduite 16 dans la tour de lavage 12.

Dans le mode de réalisation représenté sur la figure 2, les gaz résiduels traités dans la tour de lavage 12 sont ramenés en partie, par une conduite 17, dans la chambre de combustion 3, tandis que l'autre partie de ces gaz est emmenée, vers d'autres utilisations, par une conduite 18. Dans ce dernier mode de réalisation les gaz s'échappant des récipients détenteurs ne retournent pas non plus dans le circuit. Toutes les autres installations sont analogues à celles de l'installation représentée sur la figure 1.

Dans le cas où l'on utilise la chaleur sensible des gaz provenant de la combustion incomplète suivant l'invention, ces gaz peuvent, comme représenté sur la figure 3, passer directement par une turbine à gaz. Dans ce cas, les gaz prélevés du récipient 1 et introduits par l'intermédiaire de l'appareil de transport 2 dans la chambre de combustion 3 sont brûlés avec les gaz oxygénés condensés qui sont propulsés, par un compresseur 19 mû par un moteur, à travers une installation d'échange de chaleur 20 par une conduite 21. Après passage dans une chambre de rayonnement 22, les gaz chauds arrivent directement dans une turbine à gaz 23, qui actionne, par exemple, un générateur 24. Les gaz traversent ensuite l'échangeur de chaleur 20 déjà cité et sont emmenés par une conduite 25 vers les installations d'utilisation ultérieure, par exemple l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

Suivant le mode de réalisation représenté sur la figure 4, on peut aussi utiliser une turbine à gaz qui travaille avec un volume de gaz tournant en circuit fermé. Les résidus prélevés du récipient 1 et incomplètement brûlés dans la chambre 3 avec de l'oxygène donnent des gaz chauds qui cèdent leur chaleur sensible dans une chambre de rayonnement 26 à un système tubulaire 27. Les gaz sont ensuite amenés, à travers l'échangeur de chaleur 5, à la synthèse envisagée.

La quantité de gaz chauffée dans le système tubulaire 27 arrive d'abord dans le premier étage de compression, puis dans un échangeur de chaleur 30 suivi d'un réfrigérant 31 et enfin dans un deuxième étage de compression 32. De

là, ils traversent un échangeur de chaleur 33 et arrivent à la turbine à gaz 34. De la turbine 34, les gaz circulant retournent, en passant par l'échangeur de chaleur 30, dans le système tubulaire 27, pour recommencer leur circuit. Les compresseurs à gaz 29 et 32 peuvent avec la turbine 34 être montés sur un arbre et entraîner un générateur 35.

Exemple. — On brûle 100 kg d'huile de chauffage avec 90 m³ d'oxygène (95%) dans la chambre de combustion 3. On obtient ainsi 300 m³ de gaz de synthèse avec un rapport oxyde de carbone-hydrogène de 1 volume d'oxyde de carbone pour 0,75 vol. d'hydrogène. Dans la combustion, il se dégage environ 175 000 kilocalories. Les gaz obtenus sont à une température de 1 600° C. Dans la chambre de rayonnement 26 (fig. 4), ils sont refroidis à 600° C par échange de chaleur avec les gaz du moteur à turbine. Un réfrigérant 5 (fig. 1) ramène leur température à 450° C, et le gaz oxygéné entrant est réchauffé en conséquence. Par le réfrigérant suivant 8, la température des gaz est abaissée à environ 80-100° C. A cette température, les gaz entrent dans l'installation de désulfuration. Ils sont ensuite utilisés pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé de valorisation des huiles lourdes, goudrons et résidus de cracking, en vue de l'obtention de mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, par exemple, pour la valorisation des huiles de chauffage, procédé présentant les caractéristiques prises en combinaison ou isolément :

1° Les huiles sont incomplètement brûlées avec de l'oxygène ou des substances contenant de l'oxygène, le cas échéant avec addition de vapeur d'eau, gaz carbonique, et/ou de méthane, de préférence sous pression, et transformées en mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, ces mélanges étant utilisés, de la manière bien connue, de préférence pour l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone ;

2° L'addition d'oxygène et/ou de vapeur d'eau et/ou de méthane est calculée de telle sorte qu'on obtienne des mélanges gazeux contenant 0,6-2,5 volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone, les mélanges ainsi obtenus étant

utilisés par l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone ;

3° L'addition d'oxygène, vapeur d'eau, gaz carbonique et/ou méthane est calculée de telle sorte que les mélanges de gaz obtenus présentent un rapport hydrogène-oxyde de carbone tel que l'on ait 0,6-1,5 volume d'hydrogène pour un volume d'oxyde de carbone, et que les mélanges ainsi obtenus, lors de l'hydrogénation ultérieure de l'oxyde de carbone en présence de catalyseur au fer, soient traités normalement par le catalyseur choisi ;

4° L'addition d'oxygène et, le cas échéant, de vapeur d'eau et de gaz carbonique est calculée de telle sorte que les mélanges gazeux obtenus contiennent 0,7-0,9 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxyde de carbone, et soient utilisés pour la préparation de composés oxygénés par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone de préférence avec des catalyseurs au fer ;

5° Le gaz carbonique obtenu par traitement, d'une manière bien connue, par exemple, par lavage à l'eau sous pression, des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone est ajouté lors de la combustion incomplète des huiles ;

6° On ajoute des gaz, contenant du gaz carbonique et le cas échéant du méthane, qui proviennent des premiers étages de la détente fractionnée de l'eau, sous pression, utilisée pour l'élimination par lavage du gaz carbonique ;

7° Les gaz résiduels de synthèse de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sont introduits, en partie, lors de la combustion incomplète des huiles ;

8° La combustion incomplète des huiles est conduite de telle sorte que la chaleur sensible est utilisée, en partie, pour la production d'énergie ;

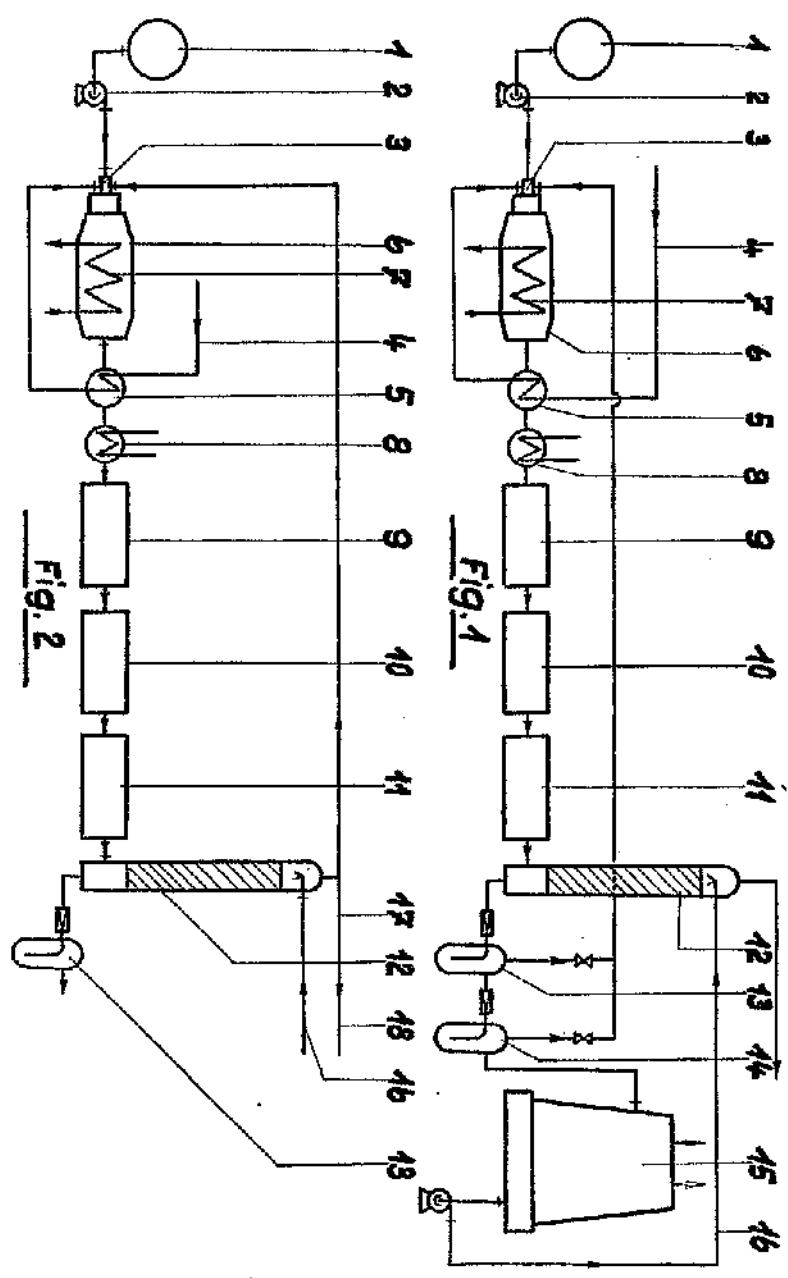
9° La combustion incomplète des huiles a lieu, sous pression, dans une chambre de pré-combustion d'une turbine à gaz, les gaz de combustion agissant directement sur la turbine ;

10° Une partie de la chaleur de combustion est transférée à un courant gazeux, par exemple, un courant d'air, tournant dans un circuit fermé et actionnant une turbine à gaz.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

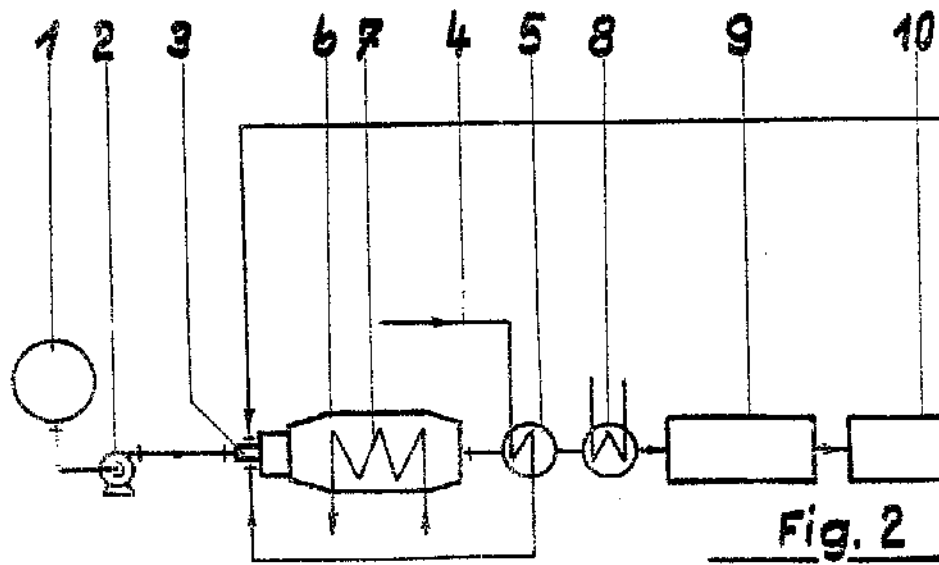
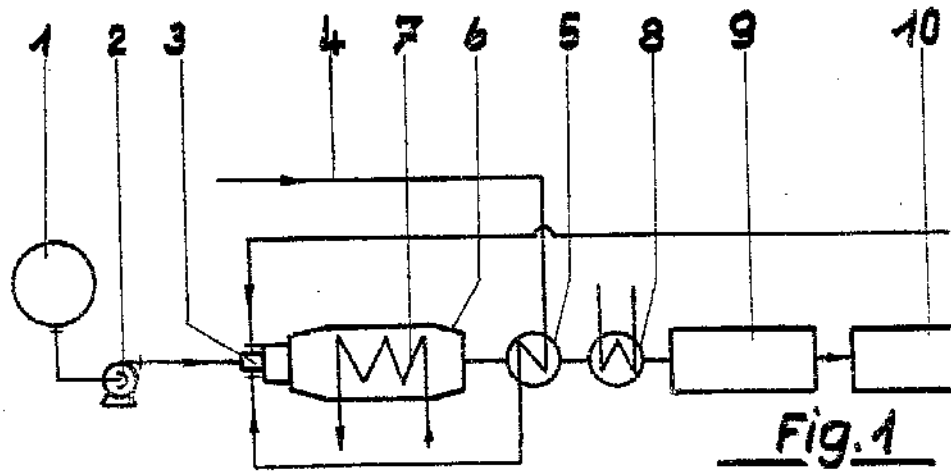
Par procuration :

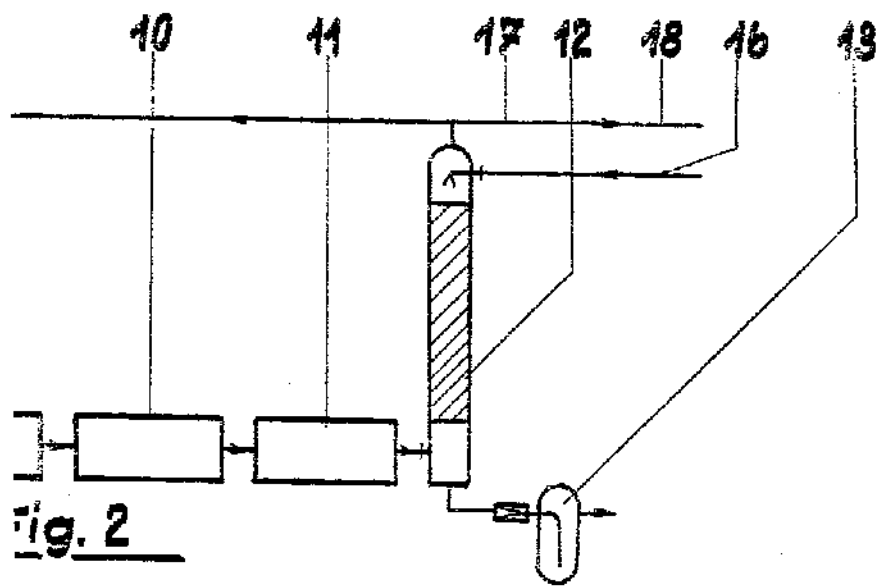
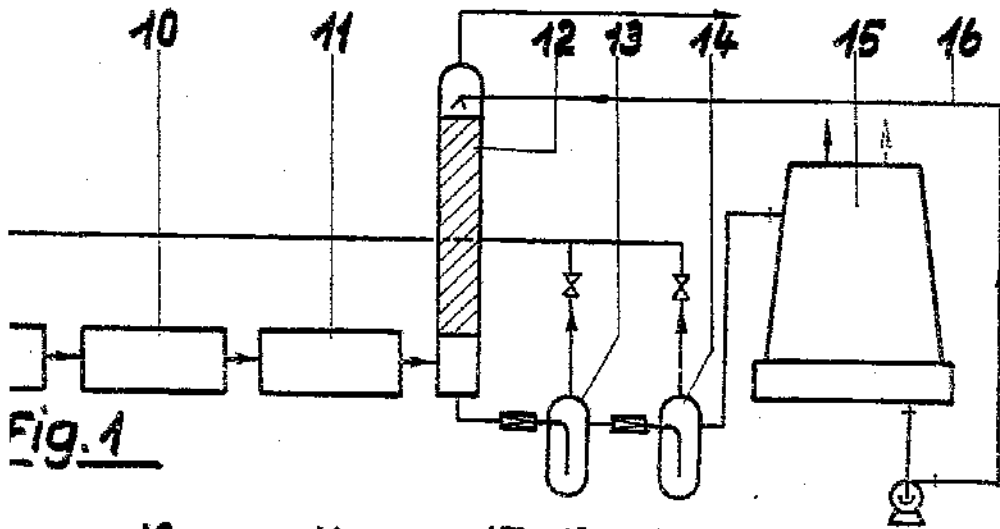
G. BEAU DE LONÉIE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.



N° 1.018.552

Société de
Ruhrochemie Aktier





N^o 1.013.552

Société dite :
Rohrchemie Aktiengesellschaft

3 planches. — Pl. II

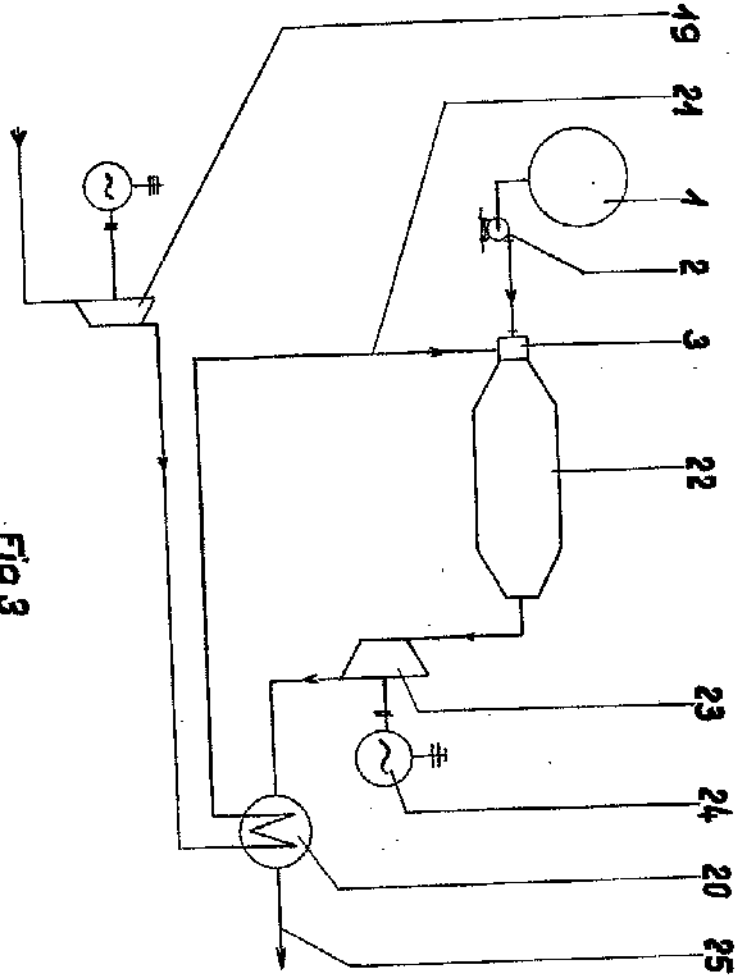
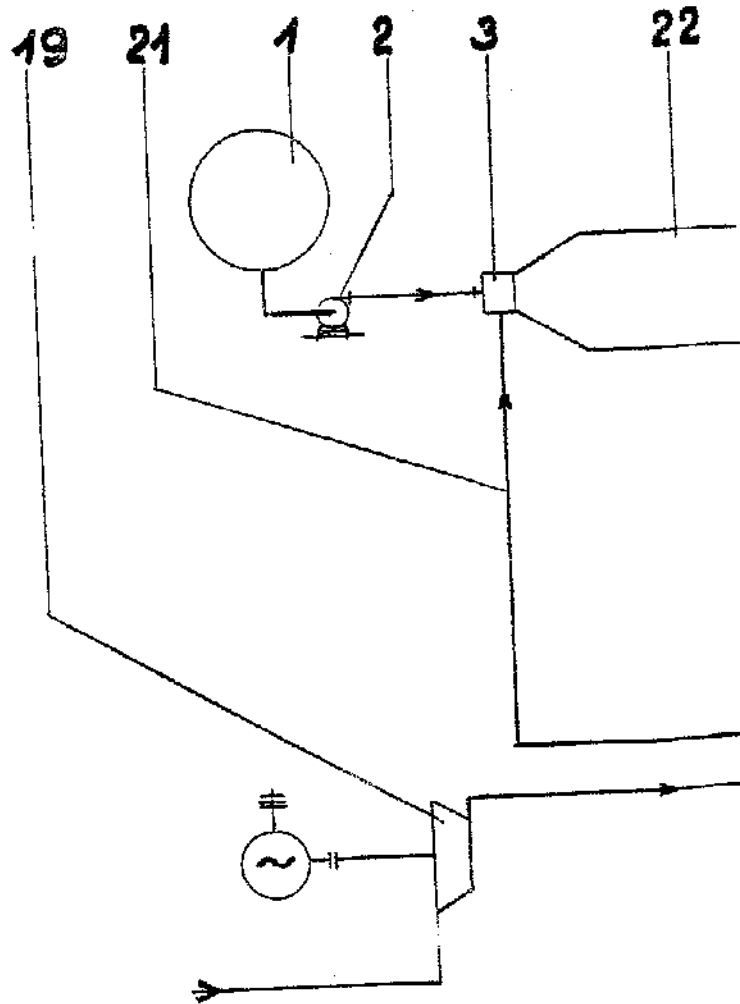


Fig 3

N° 1.018.552

Société c
Ruhrechemie Akti



Société dite :
chemie Aktiengesellschaft

3 planches. — Pl. II

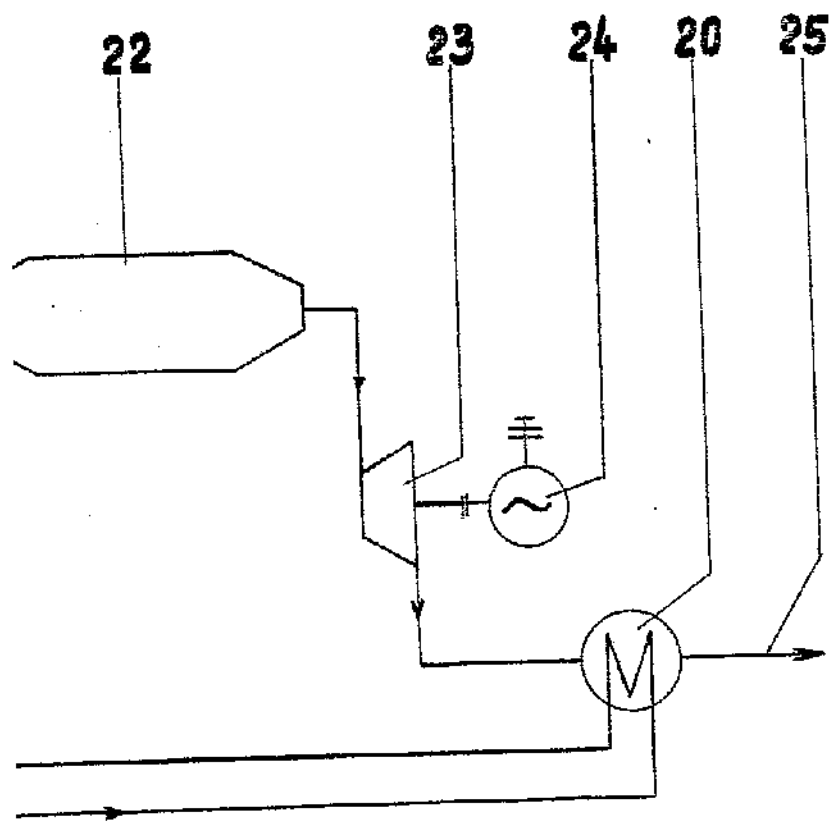


Fig 3

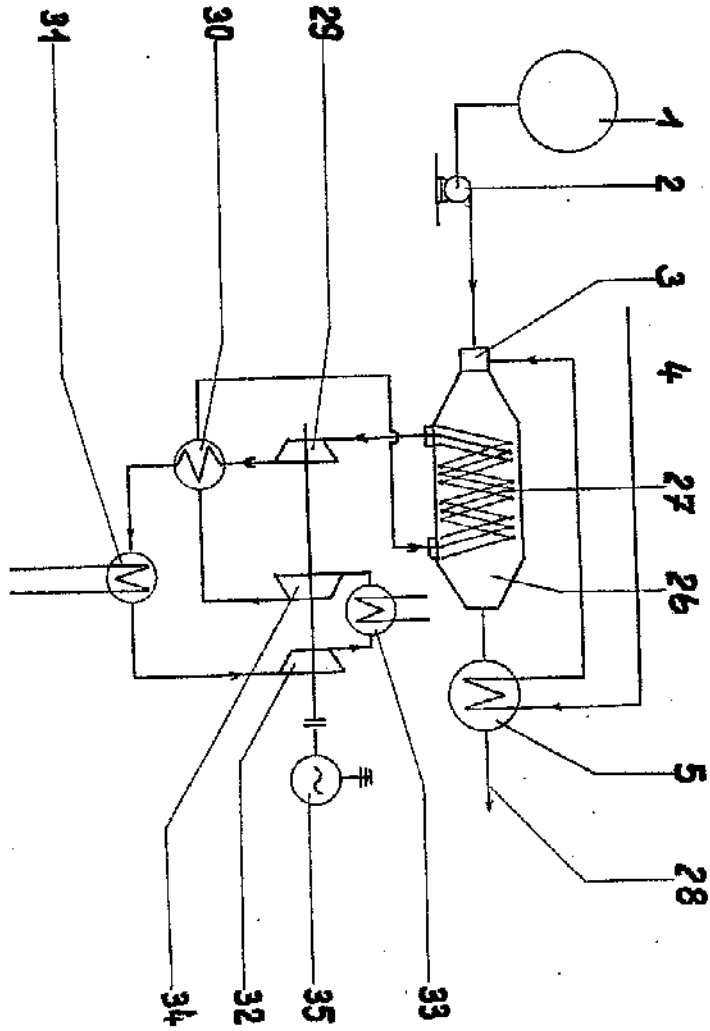
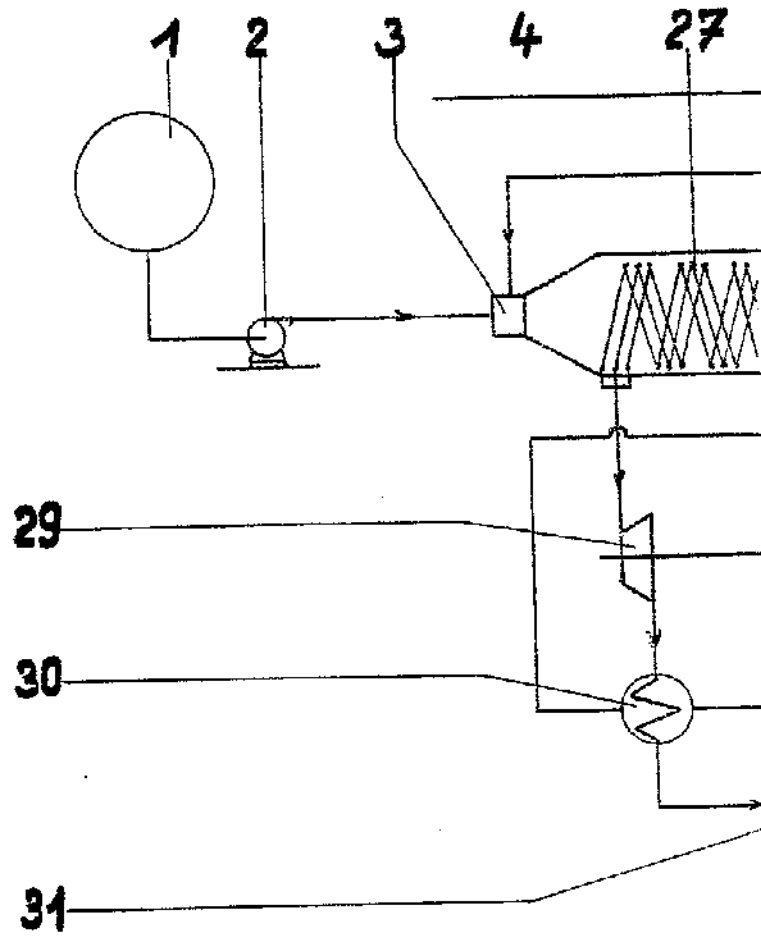


Fig. 4

N° 1.018.552

Société de
Ruhrchemie Aktie:



48

Société dite :
hemie Aktiengesellschaft

3 planches. — Pl. III

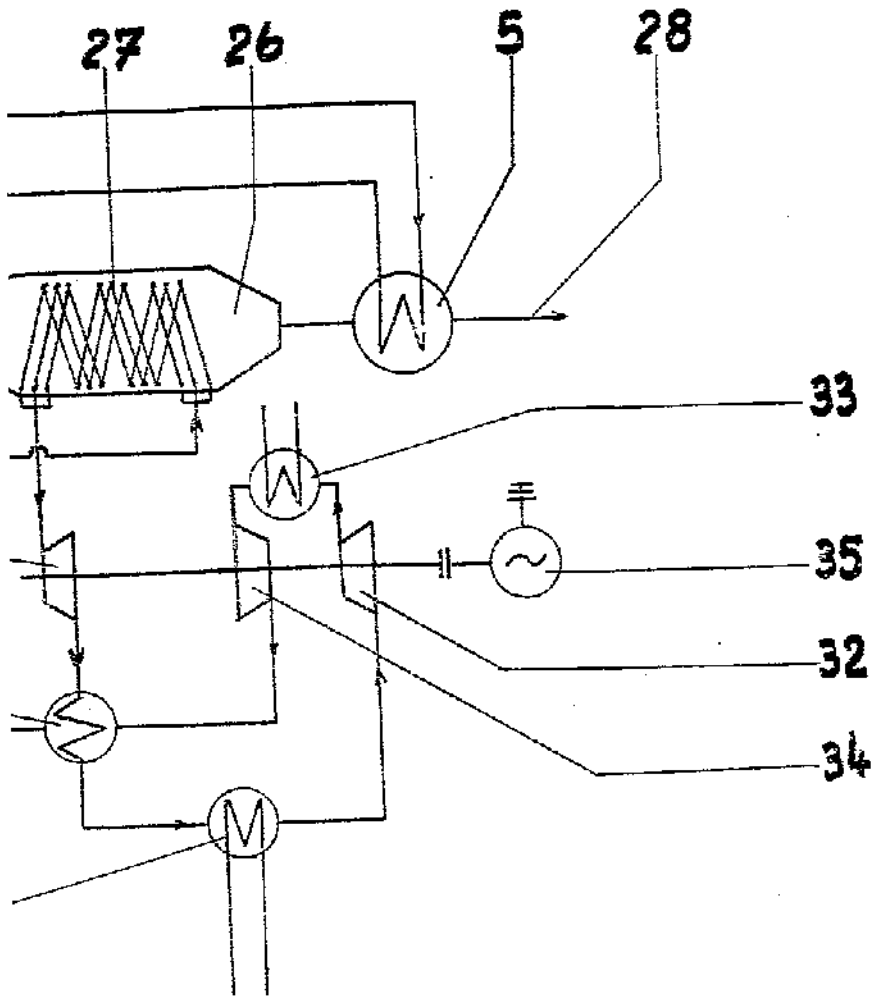


Fig. 4