

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 1.094.211



Procédé pour le traitement des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.

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

Demandé le 3 mars 1954, à 14^h 3^m, à Paris.

Délivré le 1^{er} décembre 1954. — Publié le 16 mai 1955.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 5 mars 1953, au nom de Société dite :
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.)

Selon les conditions de la synthèse et le catalyseur utilisé, l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone fournit des produits de synthèse pouvant présenter des domaines d'ébullition très différents les uns des autres. Immédiatement après le four à catalyse, on sépare les mélanges d'hydrocarbures lourds liquides sous forme de « paraffines de four ». Ensuite, à l'aide d'échangeurs de chaleur, on abaisse la température des gaz de four aux environs de 100° et l'on obtient un « condensat d'échangeur ». En poursuivant le refroidissement au voisinage de la température ambiante, il se forme le condensat dit « condensat à froid ». Par lavage à l'aide d'huiles appropriées (lavage aux huiles) ou par refroidissement jusqu'à — 40°, ou encore par un traitement approprié au charbon actif, les gaz restant alors fournissent le « condensat à basse température ».

Afin d'obtenir les plus grandes quantités possibles de carburants pour moteurs, on poursuit le traitement des produits séparés à l'état liquide à des stades différents d'ébullition sous la pression normale, sans l'eau de la réaction ni les produits qu'elle contient en solution. Il s'agit ici d'une fraction d'essence primaire, d'une fraction d'huile lourde, ainsi que d'hydrocarbures passant encore plus haut. Les mélanges d'hydrocarbures lourds (paraffines de four) sont envoyés à un craquage thermique ou catalytique. Les produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone étant principalement constitués par des hydrocarbures saturés à longue chaîne, le craquage de ces produits peut être réalisé, à la différence du craquage des produits du pétrole, pratiquement sans formation de coke ou d'huiles de chauffage pauvres en hydrogène, ni d'hydrocarbures aromatiques, de résines, ou de résidus.

Les essences primaires et les essences de craquage obtenues sont ensuite traitées à température élevée, par exemple à 450°, par des terres activées ou d'autres silicates d'aluminium (raffinage à chaud). Ce

traitement provoque d'une part une isomérisation et d'autre part la migration des doubles liaisons oléfines terminales vers le milieu des molécules.

Or, le demandeur a trouvé qu'en raison de la possibilité de craquage pratiquement sans résidu des produits de synthèse obtenus par hydrogénation de l'oxyde de carbone, on pouvait réaliser une combinaison extrêmement avantageuse, des points de vue opératoire et thermique, entre le craquage thermique des hydrocarbures lourds, le fractionnement de l'ensemble des produits, et l'isomérisation des hydrocarbures du domaine d'ébullition de l'essence. Dans cette combinaison, appelée par la suite « thermoforming », on met en œuvre la totalité des produits primaires de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone liquéfiables sous la pression normale, à l'exclusion de l'eau réactionnelle et des produits qu'elle contient en solution. Selon l'invention on y traite les paraffines de four, le condensat d'échangeur, le condensat à froid et le condensat à basse température, en vue du fractionnement et de la transformation des fractions lourdes en essence et huile lourde, de façon à combiner ensemble le craquage thermique des hydrocarbures lourds, le fractionnement des produits primaires et des produits de craquage, et l'isomérisation (raffinage thermique) des hydrocarbures du domaine d'ébullition de l'essence, les vapeurs sortant du four de craquage étant utilisées pour le chauffage des mélanges d'hydrocarbures à soumettre au raffinage thermique et les vapeurs chaudes venant de ce raffinage pour le chauffage des mélanges d'hydrocarbures allant au craquage et au fractionnement, et le fractionnement des produits primaires et des produits de craquage étant réalisé dans une installation de fractionnement commune.

La figure 1 du dessin annexé traduit schématiquement ce mode opératoire.

Dans le récipient 1 on pompe la « paraffine de

four » et on la chauffe dans le four tubulaire 2 à 450-500°, en maintenant une pression suffisamment élevée pour qu'il n'y ait pas de vaporisation de la paraffine. Après un chauffage suffisant on envoie les hydrocarbures, en les détendant dans un séparateur 3 où il se produit une séparation entre les constituants liquides et les constituants à l'état de vapeur. On envoie simultanément par la conduite 4 de la vapeur d'eau dans le séparateur 3, vapeur préalablement chauffée à 500° environ dans le four tubulaire 2.

Dans le récipient 5 se trouve le « condensat d'échangeur ». On le préchauffe dans l'échangeur 6 puis on l'envoie d'abord à la colonne 13 où sont éliminés les constituants légers éventuellement présents. De la partie inférieure de la colonne 13 les constituants légers du « condensat d'échangeur » parviennent d'abord à un serpentín spécial placé dans le four tubulaire 2, dans lequel ils sont chauffés à 500-520°. Sous une pression de 3 à 10 kg/cm² les constituants légers parviennent alors également au séparateur vapeur-liquide 3 déjà mentionné.

Du dispositif 3 on renvoie au circuit, pour un nouveau chauffage et un nouveau craquage, le produit encore liquide, en même temps que la « paraffine de four » provenant du récipient 1. Les produits sortant à l'état de vapeur du séparateur 3 traversent la zone de craquage du four tubulaire 2 en même temps que la vapeur d'eau introduite. Ils traversent ensuite un réfrigérant et échangeur de chaleur 7. Les fractions encore gazeuses après le refroidissement sont envoyées à une colonne de fractionnement 13. Les hydrocarbures liquéfiés dans le réfrigérant 7 retournent au circuit dans le four de craquage 2. On dérive une petite partie des produits liquides et les sépare de la fraction polymérisée dans une petite colonne à distillation 8 chauffée à la vapeur. On retire par le bas les produits polymérisés, tandis que les produits de tête gazeux sont envoyés à la colonne de fractionnement 13.

Le « condensat à froid » se trouvant dans le récipient 9 va à la colonne de fractionnement 13 en passant par un échangeur 10. On envoie également à la colonne 13 le condensat se trouvant dans le récipient 11 et provenant du lavage aux huiles, du traitement à basse température ou du traitement au charbon actif (condensat à basse température), par l'intermédiaire d'un échangeur 12. En tête de la colonne 13 on retire l'essence et les gaz de craquage. L'essence condensée dans l'échangeur 12 est séparée dans le séparateur 14 des constituants gazeux. L'essence qui n'est pas renvoyée en tête de la colonne traverse l'échangeur 7 dans lequel elle est vaporisée et chauffée à la température nécessaire pour le traitement aux terres activées (raffinage à chaud), soit environ 450°.

Si le domaine d'ébullition des produits primaires à traiter se rapproche assez sensiblement de celui des hydrocarbures légers, ce qui conduit à une

fraction plus faible en hydrocarbures devant subir le craquage, avant de chauffer dans l'échangeur 7 l'essence arrivant du séparateur 14, on la vaporise et la préchauffe d'abord dans l'échangeur 6. On préchauffe alors par un autre moyen convenable le condensat d'échangeur provenant du récipient de stockage 5.

Les vapeurs d'essence, portées à une température suffisante dans l'échangeur 7 ou dans les échangeurs 6 et 7, traversent deux ou plusieurs réacteurs 15 mis en service tour à tour, dans lesquels a lieu l'isomérisation des hydrocarbures sur des terres activées ou d'autres catalyseurs appropriés. La chaleur sensible des vapeurs sortant du réacteur d'isomérisation est transmise, dans l'échangeur 6, au condensat d'échangeur à traiter provenant du récipient de stockage 5, ou bien, ainsi qu'il a déjà été indiqué, à l'essence à vaporiser provenant du séparateur 14. On envoie ensuite les hydrocarbures d'essence, traités sur les terres activées ou autres catalyseurs, à un deuxième cycle de distillation, afin d'éliminer les constituants plus lourds pouvant s'être formés en petite quantité au cours de l'isomérisation.

Les gaz de craquage produits dans la colonne de fractionnement 13, et séparés dans le séparateur 14, sont envoyés à un récipient de stockage 16. De là, ils sont repris par un compresseur 17 afin de récupérer les hydrocarbures constituant l'éther de pétrole (essence la plus légère). Les hydrocarbures du domaine d'ébullition de l'huile lourde sont repris à la colonne de fractionnement 13 et envoyés à la colonne 18. A l'aide d'un échangeur 10, leur chaleur sensible est utilisée pour le chauffage du « condensat à froid » venant du récipient 9. La fraction d'huile lourde parvient ensuite à un récipient de stockage 19.

Ainsi qu'il a déjà été indiqué, les résidus se rassemblant à la partie inférieure de la colonne 13 sont renvoyés au four de craquage 2.

La figure 2 représente schématiquement une variante du mode de réalisation du procédé de l'invention. Les références 1 à 19 possèdent les mêmes significations que dans la figure 1.

A la différence du mode opératoire illustré par la figure 1, avant de passer dans l'échangeur 7, les gaz sortant du four 2 sont envoyés à une chambre 8a dans laquelle ils sont brusquement refroidis par pulvérisation d'huile froide. On se sert pour cela du « condensat d'échangeur » se trouvant dans le récipient 5, qui traverse au préalable l'échangeur 6. A l'aide de la pulvérisation d'huile, il se sépare dans la chambre 8a des constituants liquides et solides que l'on traite ensuite, de même que dans la figure 1, dans une colonne à distillation 8 chauffée à la vapeur. On réunit les gaz sortant de la colonne 8 avec les gaz de craquage provenant de la chambre 8a.

Une variante du procédé de l'invention, indépendante du mode de séparation des produits polymé-

RÉSUMÉ

risés dans la colonne 8, concerne la conduite du raffinage thermique; cette variante est également représentée par la figure 2.

On sait que dans le procédé de l'invention, les besoins en calories de la réaction sont assurés par la chaleur sensible des vapeurs d'essence. Au cours du passage dans l'appareil ces vapeurs se refroidissent d'une façon correspondante. Il est utile pour beaucoup de produits d'avoir un refroidissement plus faible au cours du raffinage à chaud, et de conduire la réaction en deux stades afin de pouvoir entre ces deux stades réchauffer les vapeurs d'essence.

Les gaz venant du premier stade du raffinage à chaud 15 sont chauffés dans un échangeur 7a par les gaz de craquage chauds. Les produits provenant du second stade de traitement aux terres activées 15, transmettent dans l'échangeur 6a une partie de leur chaleur à l'essence venant du séparateur 14, avant que celle-ci continue à être chauffée dans l'échangeur 7. Les calories encore disponibles des produits traités par les terres activées sont transmises de même que dans la figure 1, au « condensat d'échangeur » venant du réceptacle 5.

Pour régénérer les terres activées employées dans le raffinage à chaud, un autre réacteur est alors nécessaire, réacteur désigné par 15c dans la figure 2. Les réacteurs 15a à 15c travaillent de la façon connue en cycle triangulaire. Selon les conditions de l'exploitation le réacteur 15c travaille en commun soit avec le réacteur 15a, soit avec le réacteur 15b.

Le procédé de l'invention pour la transformation des produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone en carburants, essence et huile lourde, permet de réaliser une économie considérable dans les frais d'installation et d'exploitation, par rapport au procédé utilisé jusqu'à présent. Avec la même dépense de chaleur nécessaire jusqu'alors uniquement pour le craquage thermique des fractions lourdes, on peut couvrir maintenant en même temps les besoins en calories du fractionnement des produits primaires et du raffinage à chaud des hydrocarbures du domaine d'ébullition de l'essence (isomérisation). En ce qui concerne l'appareillage, on fait l'économie de deux fours tubulaires et d'un dispositif de fractionnement pour les produits primaires. De même les dépenses d'exploitation de l'installation sont diminuées.

La présente invention concerne un procédé pour le traitement des produits de l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone, en vue du fractionnement et de la transformation des hydrocarbures lourds en essence et huile lourde, procédé caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaison :

1° On combine le craquage thermique des hydrocarbures lourds, le fractionnement des produits primaires et des produits de craquage, et l'isomérisation (raffinage thermique) des hydrocarbures du domaine d'ébullition de l'essence, de façon que les vapeurs sortant du four de craquage servent pour le chauffage des mélanges d'hydrocarbures allant au raffinage thermique et les vapeurs provenant du raffinage thermique pour le chauffage des mélanges d'hydrocarbures allant au craquage, éventuellement par l'intermédiaire d'une colonne de fractionnement, et de façon que le fractionnement des produits primaires et des produits de craquage aient lieu dans une installation de fractionnement commune;

2° Les essences séparées dans la colonne de fractionnement sont chauffées avant d'être envoyées au raffinage thermique, aussi bien par les gaz de craquage chauds que par les vapeurs provenant du raffinage thermique;

3° On refroidit brusquement de façon partielle les gaz sortant du four de craquage, en pulvérisant une partie du condensat d'échangeur;

4° Après le premier stade du raffinage thermique, on dispose un échangeur dans lequel les essences que l'on doit traiter dans le second stade sont chauffées à l'aide d'une partie des gaz de craquage chaud;

5° On effectue dans l'échangeur un échange de chaleur entre l'essence provenant du second stade de raffinage thermique et l'essence provenant du séparateur.

Société dite : RUHRCHÉMIE AKTIENGESELLSCHAFT

et Société dite : LURGI GASELTSCHAFT

FÜR WÄRMETECHNIK M. B. H.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.

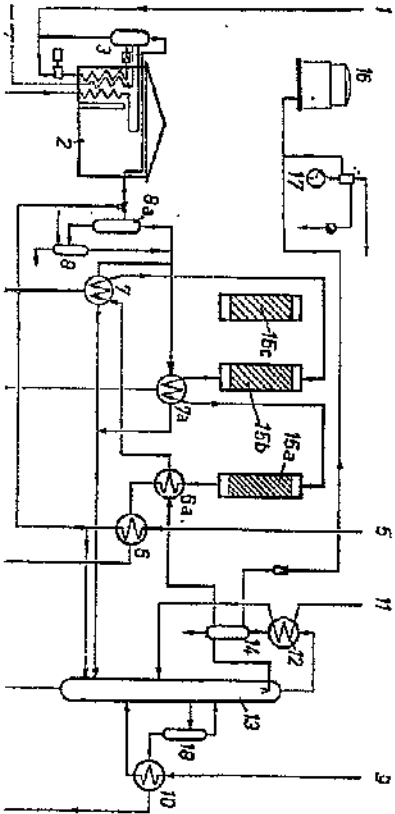
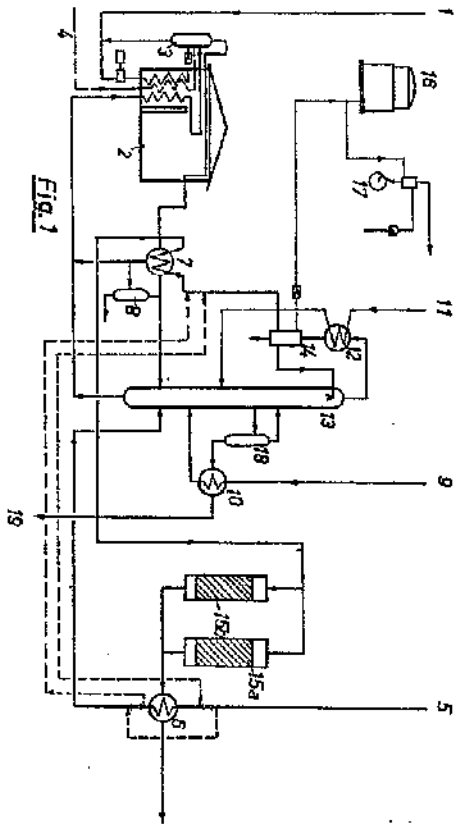
N. 1.083.311

Soletis ditte :

Zahrbetriebe Aktiengesellschaft

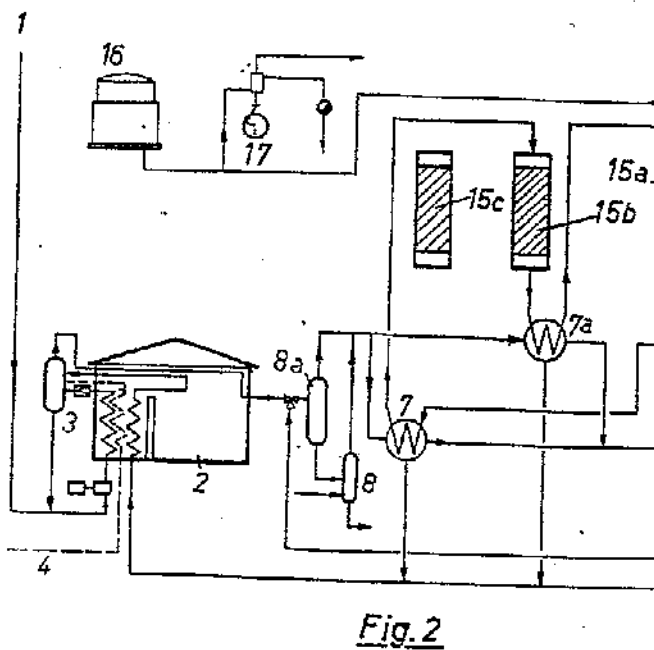
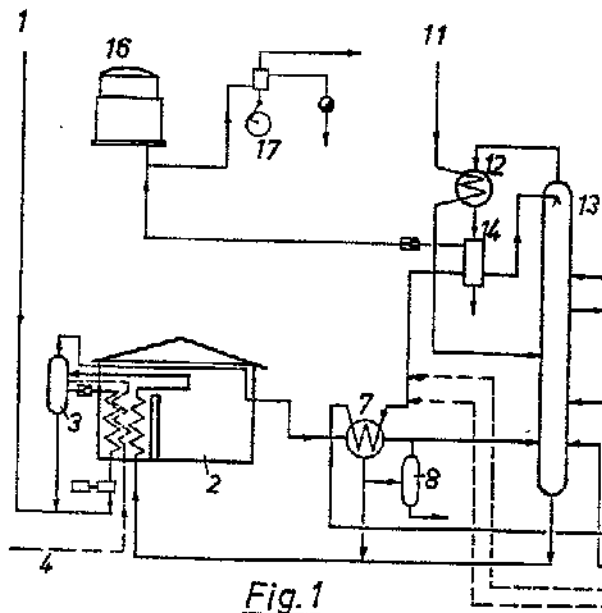
in Soleda ditte : Langi Gesellschaft für Warmeheizungs m. b. H.

Pl. unique



N° 1.094.211

Société dite
Ruhrchemie Aktieng.
et Société dite : Lurgi Gesellschaft fi



Société dite :

Pl. unique

Vuhrchemie Aktiengesellschaft

Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.

