

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 675.596

2218

Perfectionnements aux procédés de synthèse des carburants, de cracking et d'hydrogénation des hydrocarbures lourds.

M. JEAN MERCIER résidant en France (Seine).

Demandé le 22 mai 1929, à 16<sup>h</sup> 52<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 8 novembre 1929. — Publié le 12 février 1930.

(Demande de brevet déposée en Belgique le 2 juin 1928. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet un perfectionnement au procédé de synthèse des hydrocarbures, remarquable, notamment, en ce qu'il consiste à chauffer d'abord  
5 un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, en présence de catalyseurs et à la température de 500° C environ, puis à soumettre ces gaz à une détente et un refroidissement simultanés, brusques et intenses, de  
10 façon à abaisser sans transition leur température jusqu'à une température comprise entre 180 et 300° C, et cela de nouveau en présence de catalyseurs.

Éventuellement, le mélange initial peut  
15 comporter également de la vapeur d'eau, ce qui, à la température de 500° donnera naissance à de l'hydrogène naissant dont la présence activera la synthèse des hydrocarbures au cours de l'opération.

20 Suivant un autre perfectionnement, ce procédé est combiné avec un cycle de cracking ou dépolymérisation, par pyrogénéation ou par tout autre procédé physique ou chimique, des hydrocarbures produits et, éventuellement, d'autres hydrocarbures lourds,  
25 introduits dans le cycle.

D'autres perfectionnements résulteront de la description qui va suivre.

30 Au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple :

La figure 1 est un schéma du procédé de synthèse des hydrocarbures, perfectionné suivant l'invention;

La figure 2 est un schéma montrant la  
35 combinaison dudit procédé de synthèse avec un cycle de cracking.

Suivant l'exemple d'exécution représenté, le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, provenant par exemple d'une  
40 source indépendante de gaz à l'eau, est conduit dans la cornue 1 où a lieu la synthèse des hydrocarbures. Cette cornue, maintenue à la température de 500° environ, contient les catalyseurs appropriés. Ces catalyseurs  
45 peuvent en particulier être les mêmes que ceux utilisés dans les procédés de cracking des hydrocarbures. On pourra choisir, notamment, comme catalyseur, les métaux du groupe du fer (fer, nickel ou cobalt), en  
50 pailles, en copeaux, ou en poudre, qui peuvent être disposés sur des supports réfractaires constitués par des oxydes tels que : alumine, chaux, magnésie, etc.; certains sulfures tels que ceux de fer, molybdène, man-  
55 ganèse, etc., conviennent également très bien comme catalyseurs.

Les hydrocarbures formés au lieu d'être refroidis lentement, sont, après épurati-  
60 on en 2, détendus brusquement dans le déphlegmateur 3. Celui-ci a une grande surface

thermique de façon que les hydrocarbures se trouvent refroidis aussi brusquement que possible à une température comprise entre 180 et 300° C.

5 Le déphlegmateur 3 est suivi d'une colonne 4 contenant un catalyseur approprié tel que des métaux divisés. Le volume total du déphlegmateur 3 et de la colonne 4 doit être suffisant pour laisser séjourner un certain temps les hydrocarbures et les gaz non encore complètement stabilisés et ébranlés par la déphlegmation brusque.

10 Il y aura intérêt à introduire dans 3 et 4, en 5 par exemple, de l'hydrogène. On sait, en effet, que les températures comprises entre 180° et 300° sont éminemment favorables à une hydrogénation ménagée des hydrocarbures instables. Il en résulte une amélioration du rendement et de la qualité du carburant produit.

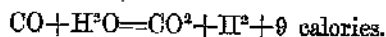
20 Les pressions faibles favorisent la formation d'hydrocarbures synthétiques analogues à l'essence, les pressions élevées favorisant au contraire la formation d'hydroxydes de carbone. La présence de métaux divisés ou autres catalyseurs accélère la vitesse des réactions.

30 Le carburant ainsi produit va au condenseur 6 d'où il s'écoule dans le florentin 7. L'essence condensée est recueillie en 8. Les gaz non condensés et saturés d'essence traversent de bas en haut la colonne à plateaux 9 d'où ils se rendent par le tube 10 à la chambre de dégazolinage ou de désessencement 11. Les gaz permanents en partent par le tuyau 12.

35 Quant aux hydrocarbures lourds liquides qui sortent du cycle, ils peuvent y être réintroduits par la canalisation 13, grâce à la pompe 14 en passant par exemple par le serpentin de chauffage 15 et le cyclone évaporateur 16.

40 Les hydrocarbures lourds ainsi réintroduits dans le cycle subissent dans la cornue 1 le phénomène du cracking, par pyrogénéation. La température de la cornue, 500° environ, et les catalyseurs qu'elle contient et qui ont été indiqués plus haut favorisent ce cracking.

50 Si dans le mélange gazeux initial on ajoute de la vapeur d'eau, on produit la réaction secondaire suivante :



L'H naissant ainsi obtenu favorise la production d'hydrocarbures légers analogues à l'essence et augmente ainsi le rendement de l'opération.

60 En outre, la présence de cet hydrogène naissant offre encore un avantage considérable.

65 En effet, on sait par ailleurs que dans tous les procédés de cracking des hydrocarbures lourds, il y a, simultanément avec la production d'essence, formation des résidus suivants : carbone et hydrocarbures très lourds, hydrocarbures légers instables colorés et de mauvaise odeur, hydrocarbures gazeux riches en hydrogène.

70 Pour lutter contre le dépôt de carbone et la formation de produits liquides instables, il est nécessaire d'opérer le cracking en présence d'hydrogène.

75 L'invention consiste également à combiner le procédé de synthèse ci-dessus, en partant d'un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur d'eau, avec un procédé quelconque de cracking des hydrocarbures lourds, ce qui permet non seulement de former simultanément des hydrocarbures légers par synthèse et par cracking, mais encore d'améliorer considérablement le rendement de l'opération de cracking par l'action très active de l'hydrogène naissant sur les hydrocarbures en période de transformation moléculaire.

80 On remarquera en outre que la réaction produisant de l'H naissant est légèrement exothermique, comme indiqué ci-dessus, ce qui est une circonstance favorable; de plus, elle s'effectue facilement aux températures voisines de celles du cracking par pyrogénéation, surtout en présence de catalyseurs qui peuvent être les mêmes que ceux employés pour le cracking et pour la synthèse des hydrocarbures.

85 Il suffit donc, pratiquement, d'introduire, dans la cornue d'une installation de synthèse des hydrocarbures ou de cracking par pyrogénéation, ou des deux combinés, un mélange d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'oxyde de carbone en proportions convenables, pour obtenir le résultat cherché. Les gaz, produits ainsi en présence des hydrocarbures en période de cracking, se combi-

5 nent à ceux-ci, pour donner naissance à un carburant légèrement oxydé et en créant un milieu très légèrement oxydant. Le dépôt de carbone qui encrasse habituellement les  
10 appareils de cracking, se trouve notablement réduit, d'où la possibilité d'une marche continue et de longue durée, impossible sans cela. De plus l'inventeur a trouvé que l'oxyde de carbone accroît l'activité des catalyseurs et en prolonge la durée, en particulier des catalyseurs du groupe du fer.

15 Les métaux divisés ou autres catalyseurs qui accélèrent le cracking peuvent dès lors être utilisés sans que l'on ait à craindre de les voir rapidement enrobés par un dépôt de carbone détruisant leur activité.

20 Il convient de noter que les meilleurs catalyseurs sont ceux qui, seuls ou en mélange, favorisent simultanément la formation d'hydrogène naissant, le dédoublement moléculaire des hydrocarbures, et l'hydrogénéation modérée qui permet d'éviter la formation de gaz permanents. On pourra choisir ceux cités plus haut à propos de la  
25 synthèse des hydrocarbures.

30 La réaction précitée de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau s'effectuant sans variation de volume, elle se produit aussi bien dans un procédé de cracking en phase liquide que dans un procédé en phase vapeur. L'hydrogénéation, par contre, est favorisée par la pression.

35 A la figure 2 on a représenté une installation permettant de réaliser un cycle de cracking perfectionné suivant l'invention, et combiné avec le cycle de synthèse des hydrocarbures représenté à la figure 1.

40 Selon cet exemple d'exécution, l'huile fraîche formée d'hydrocarbures lourds, arrivant en 17, est conduite par le tuyau 18 à la colonne à plateaux 9 de dégazolinage sommaire, d'où elle se rend par le conduit 19 à un classeur désulfurant 20 à métaux tels que le fer et le cuivre. Par la canalisation générale 13, l'huile gagne le mélangeur 21 d'où la pompe 14 l'envoie au serpentín de chauffage 15. Les produits restés  
45 liquides sont extraits par le cyclone 16, les vapeurs se rendent à la sortie du cyclone, au bas de la cornue 1. L'hydrogénéation par l'hydrogène naissant pourra commencer dans le serpentín 15 pour se poursuivre

55 dans la cornue de cracking 1. Les produits résultant du cracking et de l'hydrogénéation sortent, en haut de la cornue, et traversent la chambre d'épuration 2 pour absorber l'anhydride carbonique. Toutefois cette chambre d'épuration peut être supprimée.

60 On procède ensuite, comme indiqué plus haut, à la déphlogmation avec abaissement brusque de température dans les chambres 3 et 4.

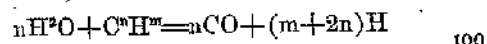
65 La marche du carburant légèrement oxydé est la même à la sortie des dites chambres que celle indiquée plus haut; il traverse toutefois de bas en haut le classeur dans lequel il réchauffe l'huile initiale.

70 L'installation précédente est complétée par un cycle de production de l'oxyde de carbone employé.

75 Suivant l'exemple d'exécution représenté, l'oxyde de carbone est produit par la réaction, à haute température (800 à 1100°) de vapeur d'eau en excès sur les résidus ou sur une portion des résidus solides, liquides ou gazeux du cracking ou de la synthèse des hydrocarbures.

80 Dans ce but, ces résidus provenant soit du cyclone 16 soit de la cornue 1 se rassemblent dans deux capacités 23 et 24. Un robinet 26 permet d'amener ces résidus dans la conduite 12 raccordée à la chambre de désessencement 11 et par laquelle arrivent les gaz permanents dont il a été question ci-dessus. L'excès de ces gaz peut sortir du cycle par le conduit 22. Un épurateur 27 intercalé sur cette canalisation 12 permet de débarrasser de leur anhydride carbonique les gaz permanents, destinés à rentrer dans le circuit au cours de la formation de l'oxyde de carbone. Cette formation s'effectue dans la chambre 28 dans laquelle arrivent : les résidus du cracking, les gaz permanents, de la vapeur d'eau introduite, en 19, dans le circuit et, le cas échéant, de l'oxygène introduit en 30.

85 La réaction qui se produit à la température indiquée est la suivante :



elle correspondra à la production d'une certaine quantité d'hydrogène qui sera utilisé pour la formation d'hydrocarbures par synthèse.

Le mélange gazeux, résultant de cette réaction, remplit la canalisation 31, dans laquelle on introduit en 32 un supplément de vapeur d'eau, de telle sorte que c'est un mélange  $H^2O + CO + H$  qui peut être introduit à volonté par les tuyaux 33, 34 et 35 respectivement à l'entrée du serpentín de chauffage 15 de la cornue 1 ou du déphlegmateur 3 autant que possible avant refroidissement dans le but d'utiliser la chaleur entraînée par le mélange pour porter à la température voulue les éléments contenus dans la cornue 1.

Naturellement l'invention n'est nullement limitée à ce mode de production de l'oxyde de carbone. Celui-ci peut être produit également par la combustion incomplète d'une partie des résidus du cracking à haute température en présence ou non, de vapeur d'eau.

Sous la condition d'assurer une combustion locale à très haute température, on peut produire l'oxyde de carbone dans la cornue même de cracking 1, en introduisant par le tuyau 36 de faibles quantités d'oxygène ou même de l'air à une température suffisamment élevée, sur des matériaux réfractaires poreux. Cette combustion de surface à très haute température, convient parfaitement. Les calories à fournir par chauffage extérieur à la cornue pour effectuer le cracking seront diminuées de ou même remplacées par celles apportées par les gaz et la vapeur d'eau introduits par 34 à une très haute température, ou produites par la combustion locale et les diverses réactions exothermiques envisagées ci-dessus.

Naturellement l'invention n'est nullement limitée aux modes d'exécution représentés et décrits, qui n'ont été choisis qu'à titre d'exemple.

En particulier l'invention comprend également le cas dans lequel le cycle de cracking se compose uniquement d'une phase de pyrogénéation d'hydrocarbures lourds, suivie d'un refroidissement ou déphlegmation quelconque. Dans ce cas, l'invention consiste à effectuer ladite phase de pyrogénéation en présence d'un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau donnant naissance à de l'hydrogène naissant dans les mêmes conditions indiquées ci-dessus.

## RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de carburant, de cracking et d'hydrogénation des hydrocarbures lourds, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaison :

1° Il consiste à chauffer d'abord un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence de catalyseurs et à la température de 500° C, puis à soumettre ces gaz à une détente et un refroidissement simultanés, brusqués et intensifs de façon à abaisser sans transmission leur température jusqu'à une température comprise entre 150 et 300° et cela de nouveau en présence de catalyseurs.

2° Le mélange gazeux initial contient également de la vapeur d'eau, en vue de produire de l'hydrogène naissant.

3° Les hydrocarbures lourds produits sont soumis au même cycle d'opérations que le mélange gazeux initial.

4° L'opération de synthèse est combinée avec un cycle de cracking d'hydrocarbures lourds, le mélange gazeux d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau étant introduite dans la cornue de cracking.

5° On introduit un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène complémentaire, après ou pendant le refroidissement brusque entre 180° et 300° des vapeurs de cracking, pour éviter la stabilisation de ces vapeurs avant l'hydrogénation.

6° L'opération a lieu en présence de catalyseurs, favorisant à la fois la synthèse des hydrocarbures, les réactions de cracking, de production d'hydrogène naissant et d'hydrogénation.

7° L'oxyde de carbone est produit, soit par du gaz pauvre ou du gaz à l'eau épuré, soit par l'action de vapeur d'eau à haute température sur les résidus de cracking, soit encore par l'oxydation ménagée dans la cornue de cracking d'une portion des hydrocarbures.

8° La phase de refroidissement et de détente est effectuée dans une chambre de capacité relativement grande permettant aux gaz et vapeurs d'y séjourner pendant un certain temps.

9° On chauffe les hydrocarbures lourds

jusqu'à 500° C environ, en présence d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau.

10° Les hydrocarbures lourds sont chauffés séparément avant d'être réintroduits dans la cornue de cracking.

11° L'un au moins des éléments, oxyde

de carbone, hydrogène et vapeur est introduit à une température très élevée dans la cornue de chauffage du mélange initial.

JEAN MERCIER.

Par procuration :  
LAVOIX, Mosès et Genet.

Fig. 1

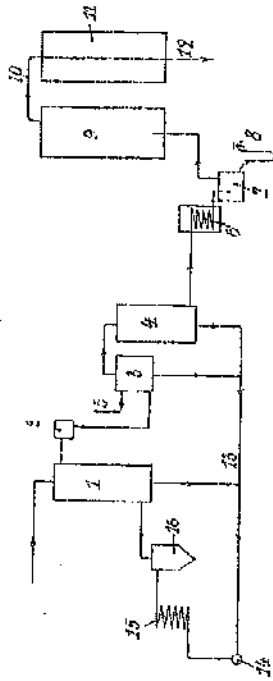


Fig. 2

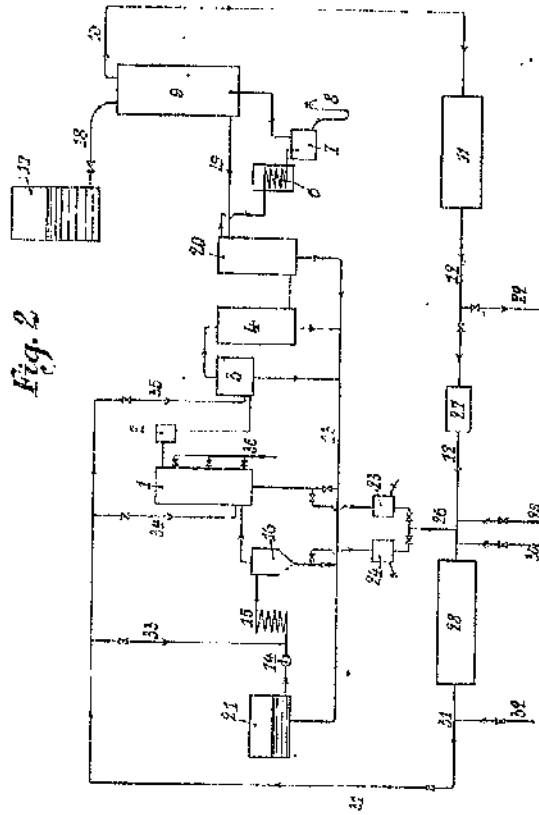


Fig. 1

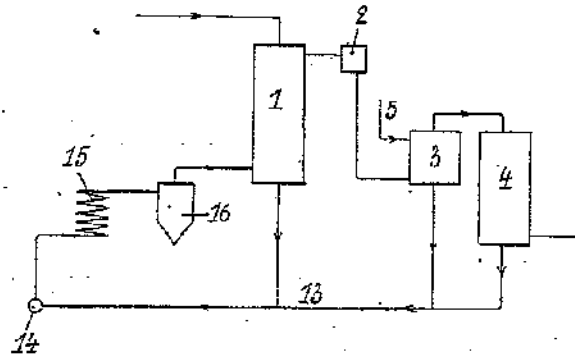


Fig. 2

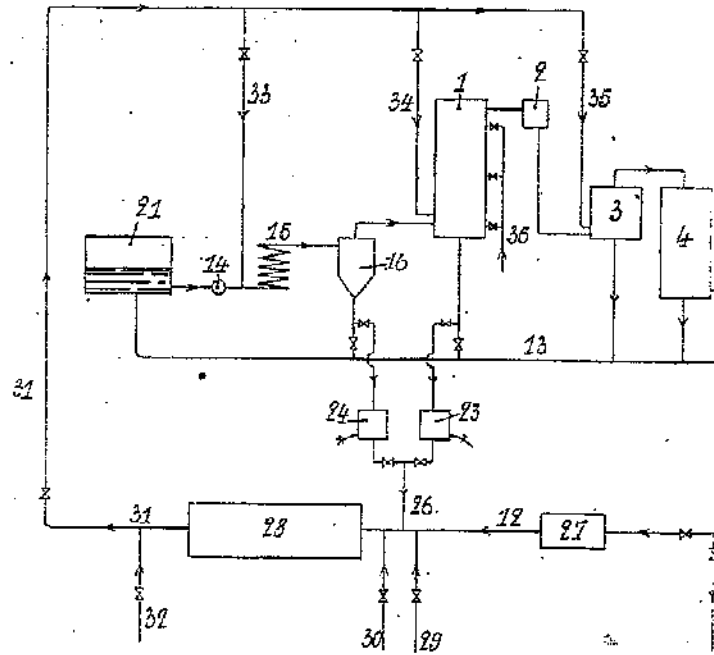


Fig. 1

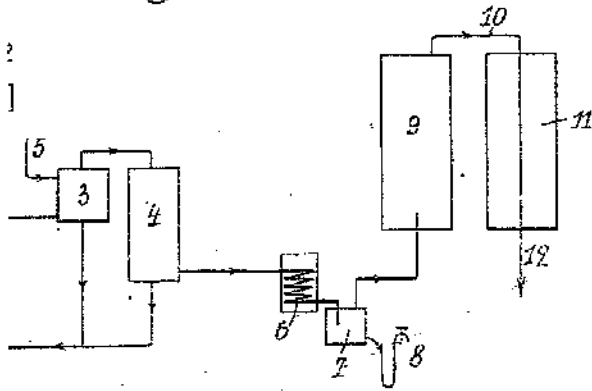


Fig. 2

