

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 711.515

Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques, principalement de méthane, en produits de valeur.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 13 février 1931, à 16^h 26^m, à Paris.

Délivré le 30 juin 1931. — Publié le 11 septembre 1931.

(8 demandes de brevets déposées en Allemagne les 14, 17, 26, 26 février, 1^{er} mars, 5 juillet, 27 novembre et 17 décembre 1930. — Déclaration du déposant.)

On a cherché bien des fois à transformer en composés facilement utilisable en pratique, les hydrocarbures aliphatiques gazeux obtenus en grande quantités sous
5 forme de sous-produits dans l'industrie. La difficulté particulière de la réalisation de cette transformation consiste en ce qu'il se forme, aux hautes températures qu'il faut utiliser, des produits de décomposition
10 ou des composés de natures diverses capables de réagir les uns sur les autres en formant à leur tour les composés les plus divers. Ces produits de décomposition ou composés se forment en quantités différentes suivant les températures et les durées
15 de chauffage appliquées. Alors qu'il faut des températures très élevées pour la dissociation des hydrocarbures de départ, dissociation qui a lieu avec une absorption de
20 chaleur considérable, le reste de la conversion est souvent accompagné d'un fort dégagement de chaleur. Il en résulte directement qu'il est très difficile d'obtenir en grandes quantités des composés bien définis
25 lorsqu'ils sont les réactions de dissociation du méthane et de traitement ultérieur des corps intermédiaires, d'abord obtenus, ont lieu simultanément et parallèlement dans une même enceinte.

Ce qui est surtout gênant, c'est que les
30 corps produits par la dissociation des hydrocarbures aliphatiques ont une tendance prononcée à se décomposer définitivement pour donner les éléments constitutifs qui
35 sont le carbone et l'hydrogène. On cherche en tout cas à éviter que la réaction ne se déroule de cette façon, car le carbone et l'hydrogène qui se produisent ont par eux-mêmes une valeur industrielle moins grande
40 que celle des hydrocarbures que l'on cherche à obtenir. En outre, il faut s'opposer à la séparation du carbone pour éviter une surchauffe locale, parce que de petites quantités de carbone séparées pourraient déjà
45 produire par catalyse une réaction se déroulant de façon indésirable.

On a trouvé qu'on peut transformer les hydrocarbures aliphatiques saturés ou non en composés de valeur, avec un rendement
50 élevé, en effectuant en deux phases différentes la dissociation des hydrocarbures de départ et le traitement des produits de décomposition ou composés intermédiaires ainsi produits. On réussit ainsi de façon
55 simple, par la séparation des deux réactions qui exigent des quantités de chaleur totalement différentes, à éviter la décomposition des radicaux ou des composés intermédiaires

formés d'abord avec séparation de carbone et d'hydrogène. Par un chauffage de courte durée, on obtient dans la première phase une dissociation très complète des hydrocarbures de départ. Le mélange gazeux ainsi formé est ensuite soumis, à des températures sensiblement plus basses, à des conditions de réaction telles que les produits de décomposition ou composés intermédiaires produits dans la première phase se combinent entre eux ou avec d'autres matières. Dans la deuxième phase, qui est presque toujours accompagnée d'un important dégagement de chaleur, un refroidissement a lieu de façon appropriée. Les mélanges finalement obtenus sont traités comme d'habitude pour obtenir les produits de la réaction. Comme les composés cherchés peuvent déjà être séparés presque toujours par un simple refroidissement ou par les méthodes de condensation usitées par ailleurs, il est facile de les extraire du mélange de réaction. Leur élimination peut toutefois avoir lieu aussi par absorption au moyen de liquides appropriés, par absorption, par exemple au moyen de corps de grande surface ou d'une autre façon appropriée. Les hydrocarbures de départ encore contenus dans le gaz résiduel ou les autres hydrocarbures dont le traitement ultérieur paraît utile pour obtenir les produits désirés, peuvent être réintroduits dans l'opération de traitement. Comme il se produit en outre dans bien des cas, de grandes quantités d'hydrogène pendant la dissociation des hydrocarbures de départ, il est utile que le gaz résiduel soit débarrassé plus ou moins complètement de l'hydrogène avec lequel il est mélangé. On peut utiliser à cet effet les méthodes usuelles, le refroidissement à basse température ou l'élimination par des réactions chimiques, par exemple l'hydrogénation.

En général les hydrocarbures aliphatiques peuvent être traités par ce procédé. Ce dernier s'applique principalement au méthane pur ou étendu, comme celui qui est obtenu sous forme de sous produit dans les opérations industrielles les plus diverses. On peut utiliser aussi des mélanges de méthane avec ses homologues, avec de l'éthylène ou ses homologues, de l'hydro-

gène, de l'azote ou d'autres corps. Les hydrocarbures de départ peuvent aussi être des homologues du méthane ainsi que de l'éthylène et ses homologues séparément ou mélangés de façon quelconque entre eux.

Le chauffage des gaz à utiliser dans la première phase peut avoir lieu par une combustion de gaz ou par chauffage électrique, le gaz ou l'air de combustion ou les deux pouvant être préalablement chauffés par un procédé à régénérateur ou à récupération. Pour le chauffage au gaz, il convient de prendre de l'oxygène ou des gaz riches en oxygène au lieu d'air pour brûler les gaz de chauffage. Les hautes températures nécessaires peuvent ainsi être produites plus rapidement. On peut prendre aussi les mesures usuelles en vue de la transmission de la chaleur et d'une économie de chaleur dans la réalisation de la première ainsi que de la deuxième phase du procédé.

Lorsque le chauffage a lieu au gaz dans la première phase de réaction il est utile, en particulier, lorsque les réactions ont lieu sous une dépression, d'effectuer également le chauffage sous une dépression. On évite ainsi des passages nuisibles du gaz. La dépression peut aller jusqu'à 1/10 d'atmosphère et même au-dessous. Les chambres de réaction et les chambres de chauffage peuvent être dans le voisinage les unes des autres, d'une façon quelconque. Dans l'évacuation du gaz de la réaction ainsi que du gaz de chauffage, la chaleur peut être récupérée par un procédé à régénération ou à récupération.

Le dispositif pour la réalisation du procédé peut être constitué par exemple, par des échangeurs de chaleur à deux chambres fonctionnant à régénération ou à récupération. Dans les dispositifs servant à effectuer la réaction, on peut appliquer une dépression de valeur quelconque, la même dépression étant maintenue approximativement dans les chambres servant au chauffage et à la conversion. Dans certains cas on a reconnu qu'il est utile de maintenir dans la chambre de réaction une pression un peu plus élevée que dans la chambre de chauffage. On empêche ainsi sûrement tout mélange de gaz de réaction avec le gaz de

chauffage, tandis que les passages éventuels du gaz de réaction sont pratiquement sans importance quant aux rendements. Le réglage de la pression est de préférence automatique pour les deux chambres. Quant à la matière première servant à faire les cloisons entre les chambres, on a reconnu qu'une matière céramique réfractaire se prête particulièrement bien à cet usage. La perméabilité de ces cloisons au gaz, perméabilité qui se fait sentir après un usage prolongé aux hautes températures, n'est pas nuisible, une même pression étant maintenue approximative dans les deux chambres. On a reconnu qu'il est particulièrement utile, dans la réalisation de la mesure qui vient d'être décrite, d'effectuer la combustion en présence de matières ayant une activité catalytique.

La fig. 4 montre un appareil pour la réalisation de la première phase de réaction de la dissociation des hydrocarbures de départ ou des mélanges qui en contiennent pour obtenir les produits de décomposition ou composés à soumettre à un traitement ultérieur. Cet appareil convient particulièrement bien pour la conversion de méthane ou de mélanges gazeux contenant du méthane en acétylène ou en mélanges contenant de l'acétylène. L'appareil représenté n'est qu'un exemple de réalisation d'un échangeur de chaleur à deux chambres.

Dans le dispositif représenté, il se produit une accumulation de la chaleur ainsi que des gaz des fumées qui s'échappent et des mélanges gazeux de réaction continuellement traités. Un bloc 4 comportant des perforations longitudinales et des perforations transversales sert de chambre de réaction. Le gaz de réaction traverse les perforations longitudinales, tandis que les perforations transversales indiquées par les traits transversaux interrompus servent pour le gaz de chauffage. Un récupérateur 8 fait suite aux perforations longitudinales du bloc de chaque côté, tandis que la chaleur des fumées sortant de la chambre d'allumage 5 est retenue dans les récupérateurs 9.

Le dispositif représenté comporte en outre l'arrivée 1 du gaz combustible. Il est agencé en vue d'un fonctionnement alternatif. Ce

fonctionnement est assuré au moyen des robinets de changement 2 qui sont destinés à l'aspiration des fumées et à l'arrivée de l'air, ainsi que par les robinets de changement 3 qui sont destinés à l'aspiration et à l'arrivée des gaz de la réaction. En outre, l'appareil comporte les dispositifs de réglage de la pression 10 pour la chambre de combustion, ainsi que les dispositifs de réglage de la pression 11 pour la chambre de réaction. 12 est une machine à aspirer les fumées et 13 une machine à aspirer les gaz de réaction. 14 est la sortie du gaz de réaction et 15 la sortie des fumées.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant. Après un réglage convenable des robinets de changement 2 on fait entrer de l'air dans la chambre d'allumage 5 par une arrivée 10 et par son récupérateur 9, les quantités nécessaires de gaz combustible étant introduites simultanément par l'arrivée 1 dans la chambre d'allumage 5. La combustion des gaz a lieu dans les perforations transversales du bloc de réaction, la chaleur nécessaire à la réaction étant transmise aux gaz de réaction qui circulent dans les perforations longitudinales. Les fumées sortant des perforations transversales entrent dans le récupérateur opposé, après avoir traversé l'autre partie de la chambre d'allumage, et elles sont extraites de l'appareil au moyen de la machine à aspirer les fumées.

Après une manœuvre convenable des robinets de changement 3, le gaz de réaction est introduit simultanément par l'un des deux robinets 3 et 11 dans le récupérateur correspondant 8. Il en sort pour entrer dans les perforations longitudinales du bloc 4 où la conversion a lieu à l'aide de la chaleur provenant des gaz combustibles. La chaleur du gaz de réaction qui sort est ensuite accumulée dans le récupérateur 8 qui se trouve en face. Le gaz de réaction est extrait au moyen de la machine à aspirer 13.

On peut changer à volonté le sens de circulation du gaz combustible et du gaz de réaction. On effectue ce changement par exemple lorsque les récupérateurs nouvellement chauffés ont absorbé assez de chaleur. Le changement de sens pour le gaz de réaction et le gaz combustible peut avoir lieu

en même temps ou à des moments différents et dans des périodes différentes.

Dans l'exemple choisi on introduit le gaz combustible par l'arrivée 1 et l'air par l'arrivée 10. Toutefois, le gaz combustible peut aussi entrer en 10 et l'air en 1. En outre les récupérateurs 9 qui peuvent servir simultanément lorsqu'ils sont convenablement divisés, pour chauffer de l'air et du gaz combustible, d'autres quantités de gaz combustible ou d'air pouvant être introduites en 1. Dans ce dernier cas l'arrivée supplémentaire d'air ou de gaz combustible en 1 peut aussi être complètement supprimée.

Il convient de faire servir la chaleur du gaz de réaction à la production de vapeur. Il est également utile de faire servir la chaleur du mélange gazeux obtenue dans la première phase à maintenir les températures dans la deuxième phase de réaction. La réalisation de cette dernière exige un réglage particulièrement soigné de la chaleur. On obtient ce résultat principalement en montant des parois froides en face des parois chaudes, pour obtenir une évacuation assez rapide de la chaleur en excès. On a constaté qu'on obtient une disposition particulièrement pratique lorsque les parois relativement froides sont constituées par des faisceaux tubulaires ou des dispositifs analogues remplis d'eau à une température quelconque, le cas échéant d'eau bouillant sous pression. Au lieu d'eau on peut prendre tout autre liquide approprié, ce liquide pouvant être utilisé bouillant sous une pression élevée, normale ou réduite. On a reconnu en outre, qu'il est utile de choisir la température d'entrée des mélanges gazeux contenant les radicaux ou composés intermédiaires formés d'abord, de façon que la formation, accompagnée d'un dégagement de chaleur, des composés recherchés ait lieu sans chauffage supplémentaire. On conduit la réaction de préférence de façon que tout autre apport de chaleur pour la marche de la deuxième phase de la réaction soit inutile.

Le chauffage préalable des gaz introduits dans la réaction peut avoir lieu en outre par exemple, au moyen de la chaleur des gaz de réaction dans la première ou la

deuxième phase du procédé. Cette mesure peut être utilisée le cas échéant pour assurer un refroidissement très complet en un point quelconque de la réaction. On refroidit, en chauffant préalablement le gaz qui arrive, le mélange gazeux sortant de la première ou de la deuxième phase. Les gaz entrant en réaction peuvent toutefois aussi servir à assurer le refroidissement dans la deuxième phase de la réaction. On peut aussi faire servir les gaz passant de la première à la deuxième phase au refroidissement de celle-ci, ces gaz prenant simultanément la température de réaction nécessaire. Cette mesure est particulièrement utile lorsque les gaz sortant de la première phase de réaction sont refroidis pour des raisons d'ordre technique, par exemple à cause de leur aspiration au moyen de pompes.

Pour l'évacuation de la chaleur dans la deuxième phase de réaction, on a constaté qu'il est particulièrement utile d'introduire entre les parois ayant des températures différentes, des corps bons conducteurs de la chaleur.

On peut utiliser des catalyseurs dans les deux phases de la réaction pour accélérer la conversion. Lorsque des corps bons conducteurs de la chaleur sont introduits, dans la deuxième phase de la réaction, entre les parois ayant des températures différentes, on fait servir ces corps de support pour les catalyseurs lorsqu'on fait usage de ceux-ci. On assure ainsi une évacuation particulièrement rapide de la chaleur.

Le procédé à deux phases a des avantages particuliers dans la transformation d'hydrocarbures aliphatiques saturés ou non, en particulier de méthane et de mélanges gazeux contenant du méthane, les produits obtenus en fin d'opération étant principalement des hydrocarbures aromatiques, en particulier du benzol. La transformation de méthane en benzol par simple chauffage est rendue difficile par le fait que les réactions qui se produisent exigent des quantités de chaleurs différentes. En divisant le procédé en dissociation du méthane et en combinaison des corps intermédiaires formés d'abord on obtient une augmentation très sensible du rendement. On prend par exem-

ple du méthane, à l'état pratiquement pur ou dilué et on le chauffe pendant peu de temps, moins d'une demi-seconde, à des températures de plus de 1100°, le méthane se transforme partiellement en acétylène. Cela fait, on reprend le mélange gazeux contenant de l'acétylène et on l'expose pendant plus longtemps à des températures élevées en évacuant rapidement la chaleur en excès. On obtient le résultat principalement en montant des parois plus froides en face des parois chaudes. En outre, le gaz peut être soumis simultanément, le cas échéant, à l'action d'un catalyseur approprié tel que de l'oxyde d'aluminium ou un oxyde d'aluminium auquel on a ajouté 10 % de carbonate de potassium. Le benzol qui s'est formé et les autres huiles formées sont extraits de façon connue des mélanges gazeux ainsi traités.

On décrira maintenant, en se référant à la fig. 1 des dessins annexés, un exemple de réalisation du procédé. Dans la première phase, qui n'est pas représentée dans le dessin, en faisant passer du méthane dans un tube de 2 mm. d'ouverture chauffé à environ 1400°, il se forme 10 % d'acétylène à partir du méthane. On a encore obtenu en partie des rendements supérieurs. On n'a pas encore constaté dans cet étage la présence de quantités de benzol pouvant être décelées. La condensation de l'acétylène réussit pratiquement à 100 % lorsqu'on opère dans un vase dans lequel des surfaces froides et des surfaces chaudes sont en face les unes des autres. En conséquence, le mélange gazeux obtenu dans la première phase de réaction est traité comme celui de la fig. 1. Dans cette figure le tube de conversion 1 comporte le tube d'arrivée 5 et le tube d'évacuation 6. Un tube 2 en matière appropriée telle que du cuivre, passe dans le tube de conversion 1, qui est par exemple en porcelaine. Dans ce tube 2 entre par la tuyauterie d'arrivée 3 de l'eau bouillante qui sort du tube par la tuyauterie d'évacuation 4. Le tube de conversion se trouve dans le bloc 7. Le mélange de transformation obtenu dans la première phase entre dans le tube de conversion 1 par la tuyauterie d'arrivée 5 à une température d'environ 600°. L'évacuation de cha-

leur de la transformation exothermique en acétylène peut être réglée à volonté en faisant varier la vitesse de l'eau qu'on fait passer à travers le tube en cuivre, ce qui fait qu'on peut obtenir facilement une transformation pratiquement complète de l'acétylène. La vitesse du mélange gazeux à transformer étant convenablement réglée, l'acétylène qu'il contient est transformé à raison de 80 % en hydrocarbure de la nature du benzol. Le rendement total en benzol dans ce procédé à deux phases, est sensiblement plus grand que dans le procédé à une phase. Alors que d'après d'autres procédés, on obtient 30 gr. de benzol par mètre cube de méthane, on peut obtenir 100 g. de benzol et davantage par le procédé à deux phases.

La fig. 2 montre un exemple d'utilisation de corps ayant une bonne conductibilité de la chaleur pour le réglage de la température dans la deuxième phase du procédé. Dans le tube de catalyse 1, passe un tube réfrigérant 2, comportant une tuyauterie d'arrivée 3, et une tuyauterie d'évacuation 4. Le gaz de réaction arrive par le tube 5 et il sort par le tube 6. Les corps de remplissage pour l'évacuation de la chaleur en excès sont indiqués en 7, et 8 représente le dispositif de chauffage. Le refroidissement peut être obtenu par exemple par le passage d'un gaz ou d'un liquide ayant un point d'ébullition élevé, par exemple, de l'eau sous une haute pression. Les corps servant à évacuer la chaleur sont constitués par les matières usuelles utilisées à cet effet.

La transformation d'hydrocarbures aliphatiques saturés ou non en hydrocarbures aromatiques ou en autres hydrocarbures riches en carbone peut être effectuée avec un réglage quelconque de la température, et de la durée du chauffage. Il convient en général, d'augmenter la température lorsque la durée d'action est réduite. C'est ainsi par exemple, qu'en partant de gaz très riches en méthane, on obtient à 1.320° et sous une pression de 50 mm. un rendement en acétylène de 10 % en 0,05 seconde. Si la conversion du méthane est effectuée à 1.390°, les autres conditions étant les mêmes, le même rendement est déjà obtenu en l'espace de 0,012 seconde.

Le mélange gazeux obtenu dans la première phase de la réaction par le chauffage d'hydrocarbures saturés ou non ne peut pas être utilisé toutefois par une simple
 5 condensation, par exemple, dans un tube chaud et froid. Si l'on fait en sorte, par un choix approprié des conditions de la réaction, qu'on obtienne principalement ou
 10 presque exclusivement de l'acétylène en partant des hydrocarbures transformés, cet acétylène peut servir de matière de départ pour plusieurs composés de valeur. L'acétylène peut être transformé, avec l'hydrogène également produit pendant la première
 15 phase de la conversion, en hydrocarbures plus riches en hydrogène, c'est-à-dire, en composés contenant plus d'un atome d'hydrogène pour un atome de carbone. Toutefois, on peut aussi commencer par débarrasser l'acétylène obtenu dans la première phase plus ou moins complètement
 20 des autres produits de la réaction ou des éléments non transformés du mélange de départ. Un gaz qui convient en outre bien pour la conversion de l'acétylène à des températures élevées, c'est celui qui est obtenu en partant d'autres sources, par exemple, par décomposition de carbure ou en mélange avec d'autres gaz sous forme
 25 de sous-produits industriels. Dans ce cas également, le procédé consiste essentiellement à transformer l'acétylène séparément ou mélangé avec d'autres gaz, en éliminant rapidement la chaleur de réaction en excès.
 30 La conversion de l'acétylène peut avoir lieu avec de l'hydrogène ou des halogènes. Au lieu d'hydrogène ou d'halogènes, on peut utiliser des composés contenant de l'hydrogène, du carbone, de l'azote, de l'oxygène ou des halogènes. Au lieu d'acétylène,
 35 on peut utiliser d'autres composés non saturés de la série aliphatique, le cas échéant mélangés avec d'autres gaz.

Dans certains cas, il convient d'effectuer
 45 la transformation des hydrocarbures non saturés sous une pression inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique. La réduction de la pression peut avoir lieu dans ces conditions par dilution au moyen de
 50 gaz ne participant pas à la réaction ou à l'aide du vide.

Le présent procédé permet d'opérer en

présence de catalyseurs qui peuvent être de l'alumine, de la silice, de l'oxyde de potassium, de l'oxyde de sodium, du nickel,
 55 du manganèse, du chrome, du zinc, du fer, du vanadium, du cuivre, du molybdène ou du tungstène, le cas échéant mélangés entre eux. L'action catalytique de ces matières
 60 peut aussi être déclenchée par le fait que l'appareil dans lequel a lieu la réalisation, ou des parties de cet appareil sont en matériaux contenant les corps cités plus haut.

Pour l'évacuation de la chaleur, on peut également insérer dans ce cas et de façon
 65 appropriée, des substances ayant une bonne conductibilité de la chaleur entre les parois de températures différentes. Il convient dans ce cas, lorsqu'on utilise des catalyseurs, de faire en sorte que les substances
 70 destinées à évacuer la chaleur servent de support à la matière catalytique.

Le chauffage des surfaces ayant une température élevée peut être obtenu par un chauffage électrique ou par un chauffage
 75 au gaz de type quelconque. Dans ce dernier cas, on utilise de préférence des gaz provenant d'opérations qui se déroulent à haute température, et dont on peut ainsi utiliser économiquement la chaleur. Suivant la nature
 80 de la réaction, la hauteur de la pression et l'utilisation de catalyseurs on maintient les températures des surfaces les plus chaudes jusqu'à 800°. Pour assurer une chute de chaleur suffisante entre les surfaces les plus
 85 chaudes, et les surfaces les plus froides, pour la réalisation du présent procédé, il est généralement nécessaire de maintenir les surfaces dont les températures sont les plus basses à une température inférieure
 90 d'au moins 50°, le cas échéant toutefois à une température encore beaucoup plus basse que celle des surfaces les plus chaudes. On a constaté qu'il est particulièrement utile, pour assurer un refroidissement
 95 suffisant, que le fluide réfrigérant soit constitué par des liquides organiques ou anorganiques dont on peut faire bouillir le cas échéant, sous une pression quelconque pour augmenter l'évacuation de la chaleur. On peut,
 100 naturellement, aussi réaliser les conditions nécessaires au moyen d'un refroidissement par une circulation de gaz.

Dans bien des cas il convient, en ce qui

concerne les produits de réaction obtenus par la conversion, de les soumettre à un traitement complémentaire tel qu'une hydrogénation ou un traitement analogue.

5 La fig. 3 représente un appareil permettant, par exemple, d'effectuer la transformation de l'acétylène ou d'autres hydrocarbures non saturés ou de gaz contenant les substances indiquées plus haut seules
10 ou mélangées. Un tube 3 en matière résistante, de longueur et d'ouverture appropriées est monté de façon quelconque dans un bloc 1 en matière mauvaise conductrice de la chaleur. Le chauffage du tube peut
15 avoir lieu de façon quelconque, par exemple, comme le montre le dessin, électriquement à l'aide d'un fil de résistance électrique. Un tube 2 en matière bonne conductrice de la chaleur, telle que du cuivre ou de l'argent, est monté dans l'axe central du tube
20 de réaction, et on peut faire passer dans ce tube 2 le fluide réfrigérant adopté, par exemple, de l'eau bouillant sous pression. Des dispositifs appropriés en matière également bonne conductrice de la chaleur sont
25 montés sur le tube intérieur. Ces dispositifs peuvent servir de préférence, lorsqu'on utilise des catalyseurs, de support de la matière catalytique. Les substances bonnes conductrices de la chaleur peuvent également
30 être telles qu'elles soient elles-mêmes capables, le cas échéant, d'exercer une action catalytique.

35 Dans le dessin annexé, le tube de réaction est vertical. L'introduction du mélange de réaction a lieu par le tube 6. Le tube 3 est ouvert en bas, ce qui fait que les produits de la réaction, qui sont liquides dans les conditions ordinaires, peuvent être recueillis directement comme d'habitude dans
40 le barillet 4. Sur le tube 3 est monté latéralement un branchement recourbé à angle droit qui peut être réuni à un récipient de condensation 5 pour les produits qui sont
45 gazeux à la température habituelle.

50 Toutefois, le récipient de condensation 5 peut encore être utilisé pour la condensation lorsque, du fait de la température élevée de réaction, il n'y a qu'une partie des produits de réaction qui sont liquides dans les conditions normales, qui se rassemble dans le récipient 4.

L'exemple suivant fera mieux comprendre la réalisation du procédé.

Un tube de quartz de 60 cm. de longueur 55 et de 35 mm. de diamètre intérieur, tube dans l'axe central duquel se trouve un tube à circulation d'eau d'un diamètre intérieur de 12 mm., est chauffé électriquement et intérieurement jusqu'à 100 à 140°. La
60 chambre de réaction est remplie d'une matière catalytique active bonne conductrice de la chaleur et constituée essentiellement par du fer. Dans le tube on introduit de l'acétylène à une vitesse d'écoulement de
65 20 litres et du chlore à une vitesse de 40 litres par heure. L'acétylène introduit est transformé dans la proportion de plus de 90 %. Le produit de réaction obtenu est un mélange d'hydrocarbures chlorés
70 constitués essentiellement par du tétra-chlorure d'éthane (environ 80 %) et du chlorure d'acétylène (environ 20 %).

Le procédé à deux phases qui vient d'être décrit et qui fait l'objet de la présente
75 invention, convient remarquablement bien pour transformer les mélanges gazeux industriels obtenus sur une grande échelle, ou leurs éléments essentiels, en tant qu'ils sont constitués par des hydrocarbures sa-
80 turés ou non, en corps semblables au pétrole.

On sait qu'il se dégage forcément, dans l'extraction du pétrole ou la fabrication de l'essence, de grandes quantités de gaz
85 constituées essentiellement par du méthane et contenant en outre des homologues du méthane et des corps de la série des hydrocarbures non saturés. On sait également, qu'on obtient dans la fabrication d'hydro-
90 gène par la décomposition de gaz de fours à coke ou de gaz d'éclairage, de grandes quantités de gaz résiduels ayant une composition semblable à celle des gaz obtenus dans l'extraction du pétrole ou la fabrication
95 de l'essence. On a fait un grand nombre de propositions en vue de l'utilisation de ces quantités énormes de gaz. C'est ainsi qu'on a proposé de décomposer ces gaz, cette décomposition étant accompagnée
100 d'une séparation de carbone sous une forme solide, pour en extraire l'hydrogène, important au point de vue industriel. On connaît en outre, des procédés consistant

à transformer les gaz en acétylène en les chauffant à des températures extrêmement élevées dans l'arc. On a proposé, en outre, de transformer ces gaz en oxyde de carbone et en hydrogène en ajoutant de l'oxygène pour transformer ensuite ces mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène au moyen de catalyseurs en hydrocarbures du type de l'essence. Tous ces procédés représentent des mesures non économiques pour l'utilisation des gaz. Ou bien les produits obtenus ont une valeur minime ou bien les produits de valeur qu'on obtient ne représentent qu'une partie de la quantité qu'on pourrait obtenir. En effet, les gaz en question peuvent être traités par un mode de réalisation approprié du procédé à deux phases de façon à donner, avec des rendements remarquables des gaz analogues au pétrole. A cet effet, les hydrocarbures contenus dans le gaz, principalement le méthane, sont d'abord soumis pendant peu de temps à un traitement thermique à des températures de plus de 1100°, sous une pression réduite par rapport à la pression atmosphérique, de façon à les transformer assez complètement en composés plus aptes à réagir, une quantité d'hydrogène correspondant à la quantité des nouveaux composés formés se produisant simultanément. Quant au mélange gazeux obtenu par cette action, on le fait passer sur des catalyseurs sous une pression normale ou élevée, de préférence après l'avoir refroidi jusqu'à 100° environ. Les catalyseurs peuvent être du nickel, ou du nickel mélangé avec des éléments du groupe du platine ou d'autres accélérateurs appropriés de la réaction. On les utilise de préférence sur des corps poreux tels que du charbon actif ou du gel de silice. La température d'entrée du mélange gazeux destiné au traitement ultérieur, et obtenu par le chauffage précédent à plus de 1.100°, peut aussi, le cas échéant, être choisie de façon que la formation exothermique des corps semblables au pétrole s'amorce sans chauffage supplémentaire. On effectue cette réaction, de préférence de façon à ce que la température de réaction pratique dans le cas envisagé, par exemple une température de 150 à 250°, soit maintenue par un refroidissement approprié de

la chambre du catalyseurs au moyen de réfrigérants. Le traitement du mélange gazeux d'abord obtenu en vue de la formation de corps semblables au pétrole n'est pas limité aux températures de 150 à 250°. On peut utiliser tous les degrés de chaleur auxquels le rendement maximum pour les corps indiqués est obtenu dans chaque cas suivant la composition du mélange.

Le refroidissement de la réaction décrite ci-dessus peut être obtenu par les mesures mentionnées à cet effet. On peut rendre pratiquement intégrale la transformation des hydrocarbures introduits en soumettant le gaz résiduel à une nouvelle dissociation après une élimination, poussée aussi loin qu'on veut, des corps nouvellement formés, par absorption, refroidissement, etc. Il peut être utile, dans ces conditions, de faire en sorte que le gaz résiduel refroidi ainsi que le gaz frais ou des mélanges quelconques des deux servent au refroidissement dans les différentes phases de la réaction.

RÉSUMÉ.

L'invention concerne un procédé de transformation d'hydrocarbures aliphatiques, principalement de méthane ou de mélanges contenant du méthane, en produits de valeur, ce procédé étant caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° Les hydrocarbures de départ, tels quels ou contenus dans des mélanges gazeux quelconques, sont d'abord transformés par chauffage sous des pressions quelconques à des températures supérieures à 1.100°, en radicaux ou composés, de préférence en acétylène, dont la conversion ultérieure a lieu ensuite, le cas échéant, après un refroidissement préalable à des températures élevées, le cas échéant aussi à l'aide de catalyseurs, la chaleur de réaction en excès étant éliminée par des agents réfrigérants appropriés, la chaleur du gaz de réaction obtenu dans la première phase étant utilisée de préférence pour maintenir la température dans la deuxième phase de la réaction.

2° La conversion des mélanges gazeux qui contiennent les radicaux ou composés intermédiaires formés d'abord a lieu dans

des chambres dans lesquelles des parois plus froides sont en face des parois plus chaudes.

3° La température d'entrée des mélanges gazeux contenant les radicaux ou composés intermédiaires formés d'abord est telle que la formation exothermique des composés recherchés se produit sans chauffage auxiliaire, le réglage de cette température ayant lieu par des mesures quelconques telles qu'un refroidissement convenable, un chauffage préalable par la chaleur sensible des gaz de la première ou deuxième phase de la réaction ou par d'autres mesures.

4° Les fractions gazeuses à convertir dans la deuxième phase sont séparées, en vue de la concentration, des mélanges gazeux sortant de la première phase, ou enrichis.

5° Les fractions non converties du gaz de départ sont réintroduites dans l'opération en vue d'un nouveau traitement après séparation des produits de la réaction, par exemple par absorption, adsorption, refroidissement ou des moyens appropriés semblables.

6° Les produits obtenus dans la deuxième phase de la réaction sont soumis à un traitement complémentaire, par exemple une hydrogénation, épuration ou à d'autres mesures appropriées.

7° Les restes gazeux obtenus après la deuxième conversion et séparés des produits de la réaction sont utilisés à nouveau pour la conversion dans la première ou la deuxième phase de la conversion.

8° Le chauffage des hydrocarbures de départ a lieu par combustion de gaz, le gaz ou l'air de combustion ou les deux étant préalablement chauffés par régénération ou récupération.

9° Pour le chauffage on utilise, au lieu d'air, de l'oxygène ou des gaz riches en oxygène pour la combustion des gaz de chauffage.

10° La chaleur des gaz de réaction sert à chauffer préalablement par régénération ou récupération le gaz de départ entrant en réaction.

11° Lorsqu'on utilise le chauffage au gaz dans la première phase de la réaction la conversion a lieu à de hautes températures sous une dépression, le chauffage des cham-

bres de compression ayant lieu par combustion de gaz dans des chambres voisines, le cas échéant, sous une dépression à peu près du même ordre de grandeur que celle qui est utilisée dans les chambres de conversion.

12° On utilise dans les deux chambres des dépressions allant jusqu'à 1/10 d'atmosphère ou davantage.

13° On applique des mesures quelconques pour le réglage automatique de la pression, pour maintenir la pression ou la différence de pression à la hauteur voulue.

14° On maintient dans la chambre de réaction une pression un peu plus haute que dans la chambre de chauffage.

15° La combustion est effectuée en présence de substances à action catalytique.

16° Les matériaux des dispositifs utilisés, en particulier des échangeurs de chaleur à deux chambres fonctionnant à régénération ou à récupération sont des matières céramiques réfractaires perméables au gaz.

17° Le chauffage a lieu électriquement.

18° La chaleur du gaz de la réaction sert à produire de la vapeur.

19° Les parois relativement froides utilisées dans la deuxième phase de la réaction sont constituées par des faisceaux tubulaires ou des dispositifs analogues remplis d'eau à une température quelconque, le cas échéant d'eau bouillant sous pression.

20° Ces parois peuvent aussi être remplies de liquides ayant un point d'ébullition approprié à la formation des composés recherchés, et on peut faire bouillir le liquide le cas échéant, sous une pression élevée, normale ou réduite.

21° On introduit dans l'appareil servant à effectuer la deuxième phase du procédé entre les parois ayant des températures différentes, des corps bons conducteurs de la chaleur.

22° Des corps servent de support aux catalyseurs.

23° Les gaz frais entrant en réaction ou le gaz résiduel réutilisé dont on a retiré les produits de la réaction, ou les deux à la fois, servent en quantité quelconque et mélangés de façon quelconque à assurer le refroidissement à des points quelconques

de la conversion, en particulier dans la deuxième phase de la réaction pendant la formation des composés recherchés.

- 24° Lorsque les hydrocarbures aliphatiques, en particulier le méthane, sont transformés en hydrocarbures supérieurs, en particulier du benzol, ces hydrocarbures, c'est-à-dire en particulier le méthane, sont d'abord chauffés pendant peu de temps, moins d'une demi-seconde à des températures supérieures à 1.120°, à des pressions quelconques, de préférence toutefois à une pression réduite, le méthane se transformant partiellement en acétylène, après quoi le mélange gazeux contenant de l'acétylène est exposé pendant plus longtemps à des températures élevées des parois plus froides se trouvant en face des parois plus chaudes et le gaz étant le cas échéant, exposé simultanément à l'action d'un catalyseur approprié, après quoi, le benzol obtenu et les huiles obtenues, ou les autres produits de la conversion étant extraits du gaz de façon connue après le refroidissement, tandis que le gaz résiduel peut être réintroduit dans l'opération en quantité quelconque, le cas échéant, après que l'hydrogène formé simultanément a été éliminé de façon aussi complète qu'on veut.
- 25° Pour obtenir des composés organiques de valeur, les composés non saturés, obtenus dans la première phase de la réaction, de la série aliphatique, principalement l'acétylène ou ses homologues, sont soumis à la conversion, avec élimination de la chaleur de réaction en excès, le cas échéant, après une concentration ou épuration préalable, des hydrocarbures non saturés obtenus d'autre façon pouvant aussi être utilisés, le cas échéant, mélangés avec d'autres gaz, avec de l'hydrogène ou des halogènes, ou avec des composés contenant de l'hydrogène, du carbone, de l'azote, de l'oxygène ou des halogènes.
- 26° Les substances en question sont mises en réaction à une pression différente de la pression atmosphérique, une réduction éventuelle de la pression pouvant être produite par dilution avec des gaz ne participant pas à la réaction ou par l'utilisation du vide.

27° La réaction a lieu en présence de

catalyseurs qui peuvent être de l'alumine, de l'oxyde de potassium, de l'oxyde de sodium, de la silice, du nickel, du manganèse, du chrome, du zinc, du fer, du vanadium, du cuivre, du molybdène ou du tungstène ou leurs composés, le cas échéant, mélangés entre eux, les catalyseurs pouvant être utilisés aussi par le fait que l'appareil ou des parties de l'appareil sont en matériaux contenant les substances en question.

28° Les surfaces ayant la température la plus haute sont maintenues, par un chauffage électrique ou un chauffage au gaz de nature quelconque et on peut utiliser le cas échéant, aussi des gaz provenant d'opérations effectuées à une haute température, gaz dont la chaleur est ainsi utilisée économiquement, à des températures allant jusqu'à 800° suivant la nature de la réaction, la hauteur de la pression et l'utilisation de catalyseurs, tandis que les surfaces dont la température est la plus basse sont refroidies, au moyen de réfrigérants, qui peuvent être des liquides organiques ou anorganiques pouvant bouillir le cas échéant, sous une pression quelconque, ou encore des gaz en circulation, jusqu'à des températures inférieures d'au moins 50°, le cas échéant, encore de beaucoup inférieures aux températures des surfaces chauffées.

29° Pour obtenir des corps semblables au pétrole, les hydrocarbures ou gaz contenant des hydrocarbures, en particulier le méthane ou des gaz contenant du méthane, sont chauffés pendant peu de temps à des températures de plus de 1.100° et à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, après quoi, on reprend le mélange gazeux obtenu et on le fait passer à une température élevée, de préférence après refroidissement jusqu'à environ 100°, sous une pression normale ou élevée, sur des catalyseurs tels que du nickel, ou du nickel mélangé avec des éléments du groupe du platine ou d'autres accélérateurs appropriés de la réaction, appliqués de préférence sur des corps poreux tels que du charbon actif ou du gel de silice, la température d'entrée pouvant aussi être le cas échéant, telle que la formation exothermique des corps semblables au pétrole ait lieu sans chauffage supplémentaire, des mesures étant

prises de préférence de façon à maintenir | entre 150 et 200°, par un refroidissement
une température de réaction appropriée, | approprié du catalyseur au moyen de réfri- 5
par exemple, une température comprise | gérants.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMENNOT et RINUY.

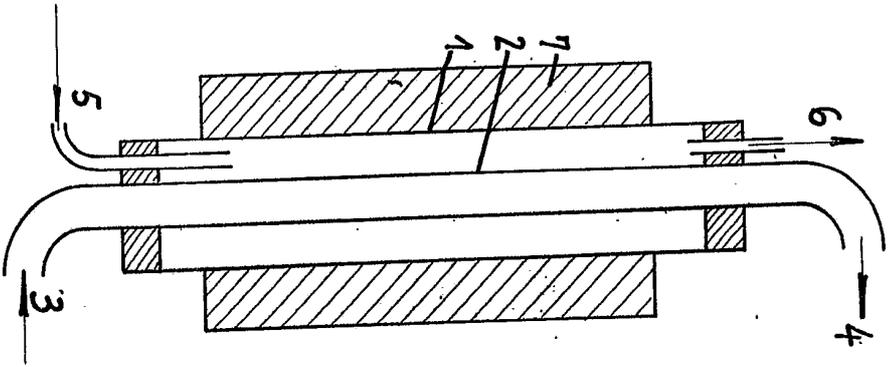


Fig. 1

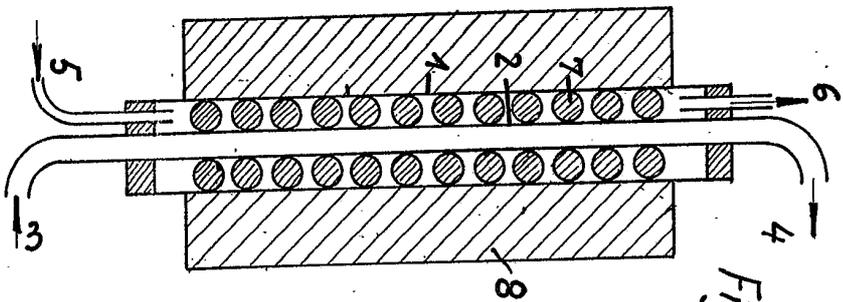
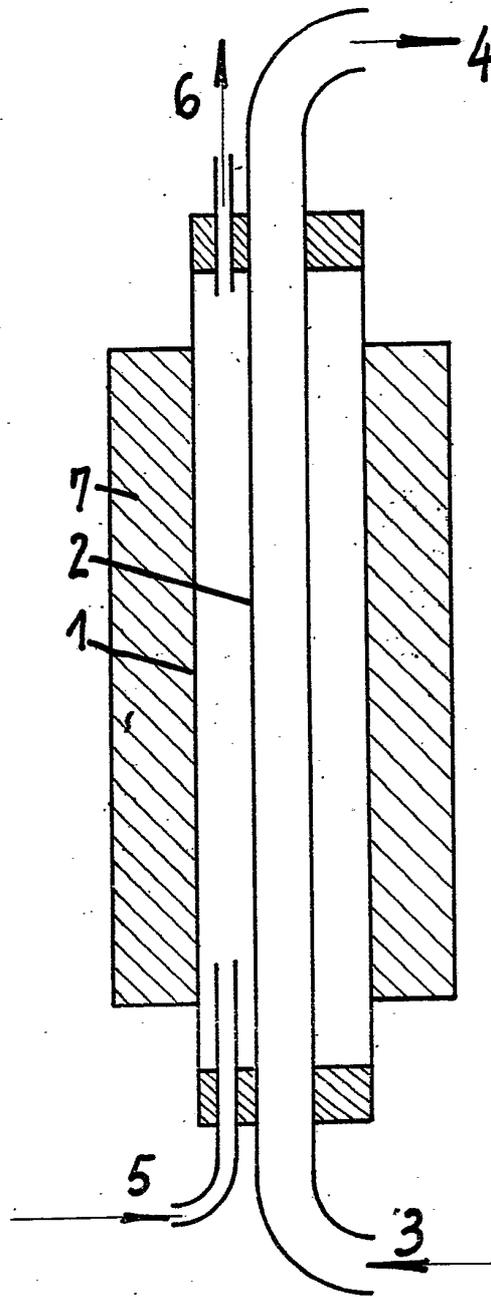
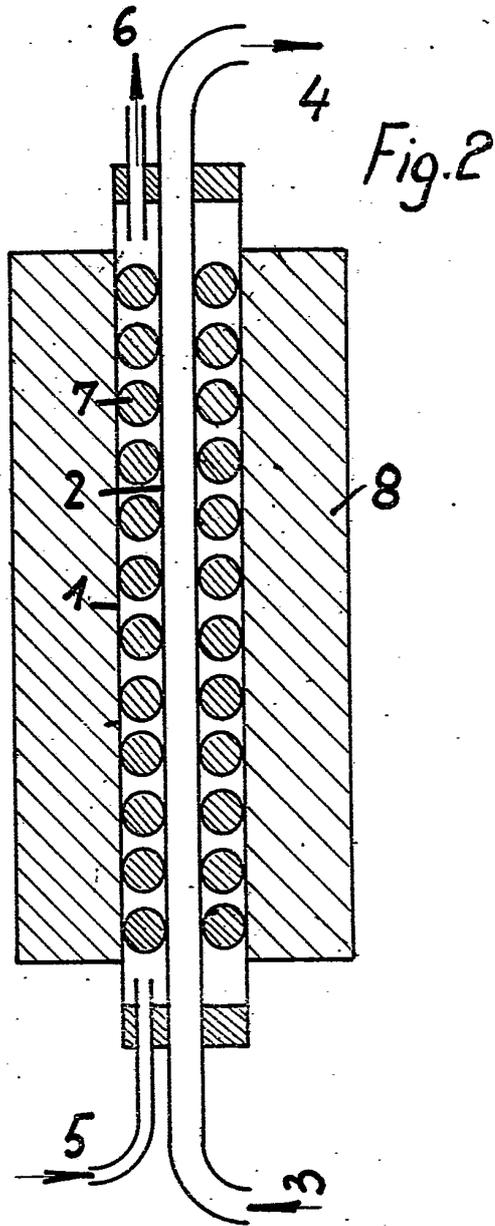


Fig. 2

Fig. 1





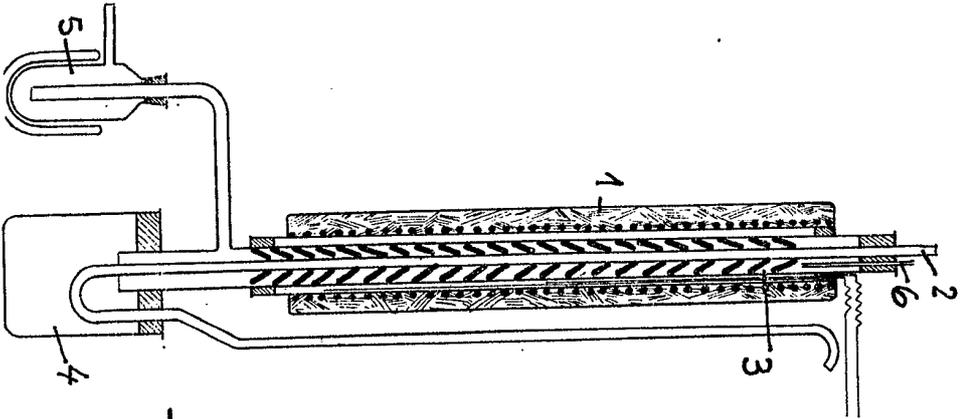


Fig. 3

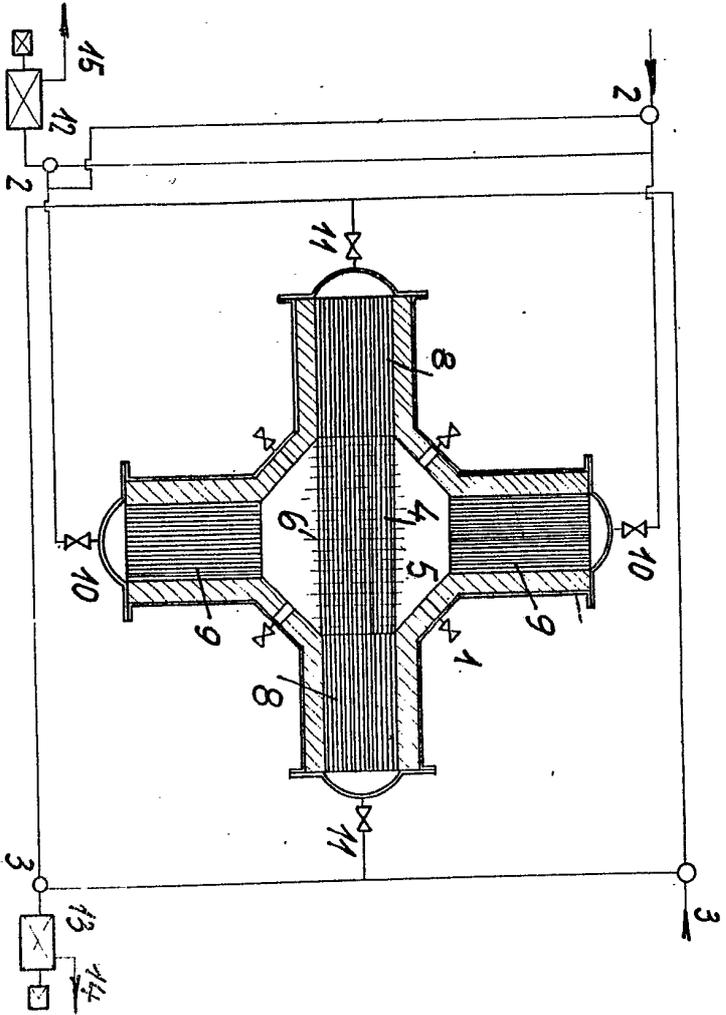


Fig. 4

Fig. 3

