

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 790.851

Procédé de transformation thermique d'hydrocarbures en produits précieux.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 3 juin 1935, à 16^h 23^m, à Paris.

Délivré le 16 septembre 1935. — Publié le 28 novembre 1935.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 18 mars 1935. — Déclaration du déposant.)

La difficulté de réalisation de transformations d'hydrocarbures à de hautes températures est due techniquement à la nécessité, qui se présente fréquemment, d'appliquer à la fois le vide et les hautes températures pour ces réactions. C'est ainsi que la transformation de méthane, d'éthane ou d'éthylène en acétylène, se fait à des températures de l'ordre de grandeur de 1.000 à 1.800° C. à l'aide d'un vide descendant jusqu'à 1/10 d'atm. Il est de même possible, en ce qui concerne l'acide cyanhydrique, qui est si important pour les synthèses organiques, de le préparer à de hautes températures dans le vide à partir de méthane ou de ses homologues, ou à partir d'acétylène par conversion avec de l'ammoniaque à de hautes températures. En principe, il semble utile de chauffer un accumulateur de chaleur du type usuel sous une pression normale, puis d'effectuer la réaction dans le même accumulateur de chaleur et dans le vide. L'utilisation de ce mode opératoire se heurtait à l'objection que l'application alternative d'une pression et d'une dépression provoque, d'une part, une destruction de la matière de remplissage, ainsi qu'une destruction des couches isolantes qui entourent la matière de remplissage à l'extérieur et, d'autre part, une sé-

paration très inopportune de carbones contenu dans les hydrocarbures. A chaque changement de pression, les gaz traversent les pores et les joints de la matière. Ce travail de respiration cause les destructions citées plus haut.

Contrairement à ce qui semble naturel à l'homme du métier, on a constaté, au cours d'essais pratiques qui ont été faits, que le four à récupération se prête bien à la réalisation des réactions citées. On a reconnu, en outre, qu'il convient d'utiliser de préférence comme matière pour le remplissage de l'accumulateur de chaleur, tout au moins dans la zone de réaction, une matière réfractaire ne contenant pratiquement pas de pores et, pour la garniture des parois, une matière très réfractaire résistant aux efforts produits par le procédé. Pour le revêtement des parois, une brique en oxyde d'aluminium, cuite à 1.800° environ à partir de corindon en fusion avec une addition de liants appropriés, a donné de bons résultats. Voici un exemple de composition de la brique d'oxyde d'aluminium utilisée :

Al²O³ : 98-99,8 %;

Si O² : 1,0-0,1 %;

Ca O : 0,2-0,3 %;

Fe²O³ : 0,1-0,4 %.

Il convient de ne donner au revêtement

Prix du fascicule : 5 francs.

des parois qu'une petite épaisseur, de 30 à 90 mm. par exemple, car, pour des raisons d'ordre céramique, il est difficile de la faire en matière contenant suffisamment peu de pores, de sorte qu'il convient de lui donner une masse aussi petite que possible, pour limiter au minimum l'action réciproque nuisible du revêtement de parois et du gaz. On renonce ainsi à la possibilité d'isoler la chambre du four, isolement dont on ne peut justement guère se passer en raison de ce que les températures sont presque toujours très hautes. Pour compenser cet inconvénient, on entoure l'accumulateur de chaleur d'une enveloppe double dans l'intervalle de laquelle on fait passer, pendant la période de chauffage, des gaz froids tels que de l'air, du gaz de combustion, ou encore des fumées froides, etc., la chaleur absorbée par les gaz froids étant utilisée de la façon la plus pratique par le fait que les gaz ainsi préchauffés servent, par exemple, à assurer le fonctionnement des brûleurs pour le soufflage de l'accumulateur de chaleur à chaud, l'air nécessaire à la combustion servant, par exemple, de fluide réfrigérant.

L'enveloppe en métal qui entoure directement le revêtement du four est faite de préférence en matière résistant à l'oxydation, parce qu'il faut qu'elle résiste à des températures allant jusqu'à 1.000° environ.

Pour l'enveloppe du four, le « Sicromal » par exemple, a été reconnu utilisable. C'est un alliage d'acier de haute valeur, résistant à l'oxydation et contenant de 6 à 23 % de chrome, de 0,8 à 2 % d'aluminium, jusqu'à environ 1 % de silicium, avec de petites quantités de molybdène et de vanadium, et moins de 0,01 % de carbone. Cette enveloppe est entourée, de façon à pouvoir se dilater, grâce à un presse-étoupe ou un autre joint, par une enveloppe extérieure hermétique et supportant la pression. A chaque passage au fonctionnement dans le vide, le vide est fait également dans l'espace annulaire, de sorte que la pression n'agit plus sur l'alliage en métal résistant à la chaleur et que, seule, l'enveloppe extérieure doit supporter la pression de l'air. Pendant la réaction, l'espace annulaire peut aussi être parcouru également au moyen

de petites quantités d'un gaz inerte, lorsqu'il s'agit, dans la réaction, de gaz attaquant le métal. Quant au passage du chauffage, qui peut être réglé automatiquement, sous pression normale, à la réaction dans le vide, il est effectué avantageusement par le fait que l'on branche le four, après arrêt de l'arrivée de gaz de chauffage et d'air, sur une grande cavité dans laquelle on a fait le vide au moyen d'une pompe particulière à vide et dans laquelle on fait arriver, par aspiration, les fumées qui remplissent le four. Après cette aspiration intermédiaire, on branche le four sur la pompe qui aspire le gaz de réaction dans le vide, puis on envoie maintenant du gaz de réaction dans le four. Le gaz de réaction circule en contre-courant par rapport au gaz de chauffage.

Ainsi qu'on l'a déjà dit, l'intérieur du four doit être rempli de matière de remplissage. Cette matière doit avoir une grande surface et un bon pouvoir d'accumulation de la chaleur, ainsi qu'une action nuisible aussi petite que possible sur les gaz de la réaction. On a reconnu que la matière de remplissage à utiliser doit être une matière contenant le moins possible de silice, de fer et de pores, et ayant une surface lisse. Les matériaux dits hermétiques ont été reconnus particulièrement appropriés. Les matières de remplissage obtenues à partir d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde de béryllium concrétés, ou de mélanges des deux, ont été reconnues particulièrement propres au remplissage. Voici un exemple de composition de matière de remplissage obtenue à partir d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de béryllium :

Environ 90 % de BeO;
 Environ 10 % de Al²O³;
 Environ 1 % de SiO² + Fe²O³ + CaO
 + MgO.

Il est évident que l'on peut prendre, pour les parties les plus chaudes du remplissage, parties qui travaillent beaucoup, des matériaux de qualité supérieure à celle des matériaux utilisés pour les parties du récupérateur qui se trouvent dans la zone de basse température et qui travaillent moins. Pour ces zones, des remplissages en terre réfractaire ou en porcelaine ont aussi donné de bons résultats. Quant à la forme des ma-

tériaux de remplissage, on peut utiliser en particulier des plaques, qui permettent de ménager des canaux de passage droits. On a constaté qu'il est particulièrement utile d'adopter une disposition telle, que les gaz de chauffage traversent la chambre de haut en bas, tandis que les gaz de réaction circulent de bas en haut. Ceci permet de loger les surfaces portantes pour la matière de remplissage dans la zone froide et de soulager la matière de remplissage la plus chaude, qui travaille en particulier sous l'action du chauffage et de la réaction. Pour le refroidissement des gaz de réaction sortant du four dans le vide, un refroidissement par injection de liquides réfrigérants appropriés, par exemple de l'eau, a été reconnu particulièrement pratique. Toutefois, on peut aussi provoquer le refroidissement des gaz en les faisant passer sur des surfaces arrosées par un liquide réfrigérant.

On va décrire maintenant, en se référant au dessin annexé, un mode de réalisation du four pouvant servir à l'application du procédé en question.

Ce four est constitué par un accumulateur de chaleur 1, porté par une enveloppe 3 en « Sicromal ». Une couche isolante 2 est montée entre l'accumulateur de chaleur 1 et l'enveloppe 3. L'enveloppe 3 est entourée par une enveloppe à pression 4, de façon à constituer un espace annulaire 5 auquel l'air à préchauffer est envoyé par les tubulures 6, cet air étant pris dans la tuyauterie 7. L'enveloppe intérieure 3 est isolée de l'accumulateur de chaleur 1 par des joints élastiques 8. L'enveloppe 3 est en plusieurs pièces assemblées au moyen du dispositif d'assemblage à manchons 9. Le chauffage de l'accumulateur de chaleur s'effectue au moyen d'ajutages 10, refroidis par de l'eau et brûlant dans la chambre collectrice 11. Les fumées sortent du four par la tubulure d'aspiration 19, après avoir traversé l'accumulateur de chaleur. L'arrivée de l'air de combustion a lieu directement par des canaux 12 ménagés dans l'enveloppe en « Sicromal ». Après le changement de marche, le gaz de la réaction sort de la tuyauterie collectrice 13 et entre dans le four par plusieurs tubulures 14. Après avoir traversé la plaque 15 en forme de tamis, qui sert de

support pour le massif en briques de l'accumulateur de chaleur, il est chauffé dans le récupérateur. Lorsque la conversion est terminée, le gaz de la réaction sort du four par la chambre collectrice 11 et le dispositif d'évacuation 16, où il est refroidi brusquement par des jets d'eau sortant de l'ajutage 17 et évacué par la tuyauterie 18.

On chauffe d'abord le four à la pression normale jusqu'à la température de réaction, le gaz de chauffage étant par exemple du gaz d'éclairage, mais pouvant être aussi un des autres gaz industriels tels que le gaz de cokerie, le gaz de gueulard, le gaz de gazogène, etc. Lorsque le chauffage est terminé, on fait le vide dans le four par aspiration en le faisant communiquer avec un récipient intermédiaire non représenté. Ensuite, on fait passer le gaz de réaction à travers le four sous une dépression. Après le changement de marche suivant, on chauffe le four de nouveau à la pression normale. Les organes d'arrêt et d'ouverture sont commandés automatiquement, de façon simple.

Dans ce four, on a effectué par exemple les conversions suivantes :

Le four avait un diamètre intérieur de 350 mm. Après l'allumage du four et le chauffage jusqu'à une température de pointe d'environ 1.600° on a fait passer à travers le four, sous une pression absolue de 50 mm. de mercure, un gaz qui contenait 60 % de méthane. On a introduit dans le four environ 0,8 m³ de gaz par minute et obtenu une transformation en acétylène de 40 à 50 % du méthane mis en jeu. Le gaz final contenait de 8 à 9 % d'acétylène. La dépense de gaz de chauffage correspondait à un rendement d'environ 75 à 80 % pour le foyer, c'est-à-dire que l'effet thermique du four a été excellent, bien que l'isolement ait été fait insuffisant avec intention. La période de chauffage à pression normale a été à peu près aussi longue que la période de réaction pour la dépression citée; chacune de ces périodes a été d'environ 1 minute.

Dans une deuxième période de marche, on a introduit un mélange de 2 parties d'éthane et d'une partie d'ammoniaque à une température de pointe de 1.400° et sous

une pression absolue de 45 mm. de Hg. Après élimination, par lavage, de l'acide cyanhydrique formé et de l'ammoniaque non converti, on a obtenu un gaz de réaction
5 contenant environ 20 % d'acétylène, environ 70 % d'hydrogène, 8 % de méthane et 2 % d'azote. 40 % environ de l'ammoniaque ont été transformés en acide cyanhydrique, tandis que 55 à 60 % de l'ammoniaque sor-
0 taient du four sans changement.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de transformation thermique d'hydrocarbures en produits précieux, par exemple de méthane ou d'éléments de la série du méthane en acétylène, ou de mélanges de méthane et d'ammoniaque en acide cyanhydrique ou transformations analogues, dans des fours à récupération, procédé caractérisé par le fait que la transformation a
5 lieu sous une forte dépression, tandis que le chauffage des accumulateurs de chaleur a lieu sous une pression normale;

2° Dispositif pour la mise en pratique du procédé ci-dessus, dispositif caractérisé par le fait que le four à réaction est revêtu, tout au moins dans la zone de réaction, de matière très réfractaire, lisse et ne contenant pas de pores, et que le revêtement des parois est en matière très réfractaire et insensible
5 aux fluctuations de pression qui se produisent au cours de l'application du procédé.

Ce dispositif peut être caractérisé, en outre, par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. Le revêtement des parois n'a qu'une
faible épaisseur; 35

b. Les parois du four sont entourées par un espace annulaire en équilibre de pression avec l'intérieur du four et dans lequel on fait passer des gaz réfrigérants, par exemple
40 l'air de combustion, pendant la période de chauffage;

c. La paroi extérieure de cet espace annulaire est faite de façon à résister à la pression, tandis que la paroi intérieure est cons-
45 tituée, de préférence, par une matière résistant à l'oxydation;

d. Dans la zone de réaction, le remplissage du four est en matière ne contenant pas de silice et avantageusement en oxyde
50 d'aluminium concrété ou en oxyde de béryllium concrété, ces oxydes étant, le cas échéant, mélangés entre eux;

e. La matière de remplissage est appliquée en forme de plaques; 55

f. Les gaz de chauffage traversent l'accumulateur de chaleur de haut en bas, et les gaz de la réaction le traversent de bas en haut.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUY.

