

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 5. — Cl. 8.

N° 820.576

2984

Procédé de fabrication de combustibles liquides pour moteurs à partir d'oléfines gazeuses.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 13 avril 1937, à 16^h 17^m, à Paris.

Délivré le 2 août 1937. — Publié le 15 novembre 1937.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 12 mai 1936. — Déclaration du déposant.)

On connaît et on a maintes fois décrit la polymérisation des oléfines en vue d'obtenir des combustibles liquides pour moteurs. Il est également connu d'effectuer la condensation des oléfines en utilisant ou non des catalyseurs. Pour la transformation des oléfines gazeuses à température ordinaire, en utilisant des pressions élevées, de l'ordre de 50 à 200 atm., on a constaté qu'il n'est pas possible, sans plus, d'obtenir une transformation des oléfines sans résidus. Les produits obtenus par la polymérisation sont relativement sensibles à l'action de la température et donnent lieu facilement à une séparation de carbone d'où résultent des engorgements de l'appareil, qui se font surtout remarquer lorsque l'on augmente la température de transformation de façon telle qu'il se produise une transformation allant jusqu'à plus de 50 % des oléfines contenues dans les gaz de départ. Il y a lieu de remarquer à ce sujet que la valeur indiquée de 50 % n'est qu'un ordre de grandeur. Suivant la teneur en oléfines des gaz que l'on travaille et la nature des oléfines, les séparations de carbone peuvent se produire déjà à des températures plus basses ou seulement à des températures supérieures.

On a constaté, selon la présente invention, qu'en utilisant deux façons de procéder,

dont chacune desquelles agit déjà de façon favorable sur l'allure de la polymérisation des oléfines mais dont l'effet particulier se produit surtout par la combinaison de ces deux procédés, on arrive, en évitant complètement les séparations de carbone, à traiter, presque sans résidus, les oléfines en obtenant un combustible liquide pour moteurs, de grande valeur.

La première façon de procéder conforme à la présente invention est la suivante :

Du fait de la polymérisation des oléfines qui se produit on réduit le volume du gaz à transformer avec formation progressive de polymères de l'essence. De ce fait, la vitesse d'écoulement du gaz est réduite et la durée de stationnement est augmentée. Si l'on travaille de façon telle que l'on réduise de temps en temps ou de façon continue la section de l'écoulement de façon correspondant à la polymérisation effectuée, on peut maintenir pratiquement constante la vitesse d'écoulement des gaz malgré la polymérisation effectuée. On a constaté qu'en réduisant de façon systématique la section d'écoulement, on peut réduire la séparation du carbone à une valeur presque insensible. La transformation des oléfines peut s'effectuer dans des appareils ayant les formes industrielles les plus différentes. On va

donner ci-dessous, à titre d'exemples, quelques formes de réalisation intéressantes :

On fait passer le gaz dans un réchauffeur tubulaire consistant en tubes disposés 5 parallèlement les uns aux autres. Par exemple, dans le premier étage de transformation, on utilise cent tubes montés en parallèle, la transformation étant conduite de façon telle qu'en utilisant, par exemple, un gaz 10 contenant 60 % d'oléfines en volume, 50 à 60 % des oléfines seront transformés. Sans séparation intermédiaire de l'essence, on fait alors passer le gaz dans un deuxième étage de transformation dans lequel se trouve, 15 au lieu de cent, seulement 60 à 70 tubes de même diamètre intérieur. Dans cette partie de l'appareil, on a de nouveau transformé 50 à 60 % des oléfines restantes. Le gaz résiduel arrive alors dans un troisième 20 étage de transformation dans lequel ne se trouvent que 30 à 40 tubes de même section. Dans ce troisième étage, la transformation s'effectue de façon pratiquement complète. Pour d'autres teneurs en oléfines des gaz 25 de départ, on doit utiliser, de façon correspondante à la contraction différente qui se produit dans les différents étages de transformation, un nombre plus grand ou plus petit de tubes de transformation.

30 On peut encore procéder en faisant passer les oléfines dans un espace annulaire chauffé constitué par un cylindre extérieur et un corps intérieur qui va en se rétrécissant coniquement de sorte que la section d'écoulement va en diminuant continuellement 35 dans le sens de l'écoulement des gaz. En outre, on peut encore travailler dans les tubes parallèles dont le diamètre intérieur décroît continuellement ou bien dans des 40 tubes profilés dans lesquels sont introduits les corps allant en s'élargissant coniquement de sorte qu'il se forme des chambres annulaires dont la section libre se rétrécit progressivement. On peut cependant utiliser 45 encore d'autres formes de réalisation quelconques avec section allant en se rétrécissant par intermittence ou de façon continue.

La deuxième façon de procéder essentielle, qui entre surtout en jeu lorsque les gaz ne 50 consistent pas en 100 % d'oléfines mais renferment des hydrocarbures saturés ou d'autres gaz ne prenant pas part à la trans-

formation, consiste en ce que les gaz sont transformés, à des températures élevées, avec consommation croissante d'oléfines. 55 On a en effet constaté que la température de transformation nécessaire pour transformer les oléfines sans libérer de carbone dépend de la pression partielle des oléfines qui est essentiellement déterminée par le 60 rapport entre les gaz inertes présents et les oléfines présentes et la température de transformation doit être d'autant plus élevée que la pression partielle des oléfines est plus faible. Pour une teneur en oléfines 65 de 60 %, la température de réaction nécessaire est d'environ 450 à 460° en remarquant à ce sujet qu'il faut comprendre parmi les oléfines sensiblement les hydrocarbures contenant trois atomes de carbone ou plus 70 dans la molécule. l'éthylène ne devant en tout cas en aucune façon être exclu. Un gaz contenant environ 40 à 45 % d'oléfines, est transformé dans les conditions les plus favorables à environ 500°, tandis qu'un gaz 75 contenant environ 20 à 25 % d'oléfines est transformé, de préférence, à 525°. De façon correspondante, à l'abaissement de la teneur en oléfines, on doit, conformément à la présente invention, augmenter la température 80 de transformation.

Pour des gaz ayant en même temps une teneur en constituants qui ne prennent pas part à la transformation et qui, en conséquence, vont en s'enrichissant au fur et 85 à mesure de cette transformation, on a constaté que la combinaison des deux façons de procéder était particulièrement avantageuse, c'est-à-dire la réduction de la section d'écoulement et l'augmentation simultanée de la 90 température, à mesure que la réaction progresse.

On va indiquer plus en détail le mode de travail combiné à l'aide d'un exemple de réalisation chiffré. L'appareil était constitué 95 par un agrégat tubulaire à trois étages. Dans le premier étage, on a utilisé 3 tubes de 30 mm. de diamètre intérieur et de 12 mm. d'épaisseur de paroi. Dans ces tubes, on a fait passer un gaz contenant 100 61 % de propylène à une température de 460° et une pression de 100 atmosphères. Les tubes étaient chauffés sur une longueur de 600 mm. et on a introduit par tube et

par heure 1.600 gr. de gaz contenant des oléfines. Après être passé dans ces trois tubes, le gaz arrivait dans deux tubes montés en parallèle ayant les mêmes dimensions et
5 chauffés à 500°. De là, les gaz résiduels passaient dans un tube unique qui, conformément à la réduction de la teneur en oléfines, était chauffé à 525°. Les oléfines présentes étaient transformées pour 95 %
10 en essences liquides de valeur. On a établi qu'il ne se produisait de séparation de carbone qu'en quantité à peine mesurable. En outre, on a constaté qu'il ne se produisait
15 une séparation de méthane ou corps analogues que dans une mesure si faible qu'il n'était absolument pas possible de déterminer le méthane de façon sûre. D'après les procédés antérieurs, il n'est pratiquement

pas possible d'effectuer une transformation parfaite de ce genre des oléfines.

20

RÉSUMÉ.

Procédé de transformation d'oléfines gazeuses en combustibles liquides pour moteurs en utilisant une pression élevée et des températures élevées et sans se servir de catalyseurs, procédé caractérisé par le fait que, de façon correspondante à la progression
25 de la polymérisation, on réduit la section d'écoulement des gaz ou on augmente la température de polymérisation ou on applique
30 que simultanément ces deux façons de faire.

Société dite :
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.
Par présentation :
Société BARON, SIMONOT et REICHERT.