

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 5.

N° 825.379

661

Procédé de préparation synthétique d'hydrocarbures au moyen d'une pression très élevée.

MM. FISCHER Edward et DONATH Bruno résidant en Tchécoslovaquie.

Demandé le 13 février 1937, à 14^h 20^m, à Paris.

Délivré le 8 décembre 1937. — Publié le 2 mars 1938.

(Demande de brevet déposée en Tchécoslovaquie le 15 février 1936. — Déclaration des déposants.)

Les procédés actuels de préparation synthétique d'hydrocarbures liquides, et par conséquent également l'hydrogénation des charbons, étaient basés sur l'utilisation du travail chimique de la chaleur, de la pression et ultérieurement également sur la présence de différents catalyseurs appropriés, notamment des métaux, et en particulier des métaux précieux.

Si on fait abstraction du rendement économique relativement réduit de la production quantitative de ces procédés, il est nécessaire d'une part d'édifier une installation de machines importante, et d'autre part la valeur élevée du catalyseur joue également un rôle, ce catalyseur étant consommé d'autant plus rapidement que les gaz d'échappement sont débarrassés d'une façon moins parfaite des composés sulfureux.

Un autre inconvénient consiste en ce que le fonctionnement ne peut pas être ininterrompu, parce que les catalyseurs absorbent au cours du processus différentes impuretés, ce qui leur fait perdre sans cesse davantage leur efficacité initiale, jusqu'à ce qu'après un certain temps il faille les mettre hors service et les régénérer. Ces circonstances doivent être considérées comme une des causes premières du prix élevé des essences et produits analogues obtenus par synthèse.

La présente invention supprime tous ces inconvénients par le fait que pour la synthèse on utilise des pressions extrêmement élevées qu'on obtient par compression, donc par un travail purement mécanique facile à régler. Il faut entendre par pressions extrêmement élevées les pressions extrêmes qui dépassent la valeur de 1.500 atmosphères, donc des pressions sous lesquelles normalement on ne travaille pas dans la pratique industrielle.

Le principe de la synthèse sous des pressions extrêmement élevées est basé sur le phénomène physique que le volume d'un gaz sous une pression de 5.000 atmosphères par exemple, qui est la pression finale de synthèse, est égal environ au millième du volume initial sous la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'air par exemple a une densité supérieure à celle de l'eau, mais il reste gazeux, car sa température est de beaucoup supérieure à la température critique. Dans ces conditions, un mélange gazeux a une activité chimique extrêmement prononcée et les gaz réagissent les uns sur les autres avec une très grande intensité.

La réaction même est basée d'une part sur la haute température qui se produit par une compression extrêmement élevée des gaz, et d'autre part sur un rapprochement relative-

ment prononcé des molécules, rapprochement qu'on obtient par la pression extrêmement élevée, ce qui augmente dans une mesure extrême l'affinité chimique, de sorte qu'il ne faut plus de catalyseurs spéciaux. Les températures optima sont plus élevées dans ce cas qu'avec d'autres procédés de synthèse, et elles varient entre 800° et 1.000° C, et sous une pression de 4.500 atmosphères toute matière agit comme un catalyseur, même les matériaux réfractaires dont la chambre de réaction, qui est à une pression finale de 5.000 atmosphères, est revêtue intérieurement.

Le processus de la synthèse sous une pression très élevée est représenté schématiquement par un exemple sur le dessin joint.

a désigne un générateur de gaz à l'eau de type normal, dans lequel on brûle sur la grille *r* une couche de combustible qu'on introduit par un trou d'homme *k*. À l'extrémité inférieure du générateur *a* a été branchée une conduite de vapeur *p-p* au moyen de laquelle on introduit de la vapeur d'eau sous pression dans le générateur.

Par la combustion incomplète du combustible, qui peut être du charbon, du coke, du poussier de charbon, du bois, de la tourbe, de la paille, du charbon de bois, des feuilles, etc., il se produit un mélange gazeux contenant principalement de l'oxyde de carbone avec d'autres gaz, comme l'azote, l'hydrogène, le méthane, l'anhydride carbonique, etc. Si alors on fait passer de la vapeur d'eau sur le combustible incandescent, cette vapeur d'eau est dissociée, par le combustible incandescent, en hydrogène et oxygène, une partie de la chaleur étant retirée au combustible. Le gaz à l'eau a une composition volumétrique moyenne qui est de 40% d'oxyde de carbone, 45% d'hydrogène, 0,5% de méthane, 5% d'anhydride carbonique et 9,5% d'azote, dans le cas où on utilise comme combustible du coke, de l'anthracite ou du charbon de bois. Quand on utilise du charbon de terre ou du lignite, le gaz contient encore des traces jusqu'à 0,2% d'hydrocarbures non saturés de la série des oléfines dont la formule générale est C^mH^{2m} , par exemple de l'éthylène.

Pour la production de gaz de gazogène (gaz à l'eau ou mélange de gaz), on peut aussi

utiliser avec avantage des chambres de production de gaz de type horizontal ou vertical. Les cornues peuvent être disposées pour que le combustible les traverse d'une façon continue, de manière que le fonctionnement soit continu. Cette circonstance permet d'une part de limiter ou de restreindre les pertes de chaleur à un minimum, et d'autre part de maintenir une composition constante pour le mélange gazeux brut.

La cornue à gaz présente d'autre part l'avantage qu'il est possible d'apporter de l'extérieur environ 40% de la quantité de chaleur nécessaire à la décomposition de la vapeur d'eau et au remplacement des pertes, de telle sorte que le fonctionnement reste continu sans que la composition du gaz soit modifiée dans la période de l'acration, comme cela se produit dans les gazogènes normaux.

Le gaz brut ou le mélange gazeux du gazogène est aspiré par un exhausteur *i* et est dirigé vers un épurateur *b*. L'épurateur des gaz est une cuve verticale en tôle de fer munie à une certaine hauteur au-dessus du sol d'une grille *j*. Sur cette grille se trouve une couche épaisse d'une matière en morceaux présentant une grande surface, comme par exemple du coke, des anneaux Raschig ou une matière analogue, de telle sorte qu'on n'oppose pas par cette couche de remplissage une résistance par trop élevée aux gaz qui traversent l'appareil. Le gaz pénètre dans l'épurateur par le bas, en dessous de la grille *j* et par la conduite *p*, immédiatement à la sortie du gazogène *a* et traverse la couche de remplissage. De l'eau ruisselle sur la couche de remplissage en sens contraire du courant gazeux, cette eau étant distribuée par une pomme. Le gaz est refroidi dans l'épurateur et est en même temps débarrassé des impuretés les plus grossières que le courant gazeux entraîne depuis le gazogène. Ces impuretés consistent le plus souvent en combustible non brûlé, en cendre, en poussière minérale, etc. En aval de l'épurateur *b*, il a encore été prévu un épurateur fin *d*, pour qu'aucune particule étrangère à arêtes vives ne puisse pénétrer dans l'appareillage de compression. Ces particules peuvent très facilement endommager les surfaces de glissement ou frottantes intérieures des compresseurs.

Le gaz épuré est soumis à une préparation,

en ce qui concerne sa composition, dans l'appareil de mélange *l*, par l'addition de gaz correspondants, de façon que ses constituants correspondent aussi exactement que possible au produit final désiré, c'est-à-dire à l'hydrocarbure liquide, puis il est aspiré par l'installation de compression.

Si la résistance de l'ensemble de la section d'épuration devait être beaucoup trop élevée, on insère entre les épurateurs *b* et *d*, ou après l'épurateur *d* ou après l'appareil de mélange *l*, encore un ou plusieurs compresseurs de compensation, de telle sorte que le premier étage de l'installation de compression aspire les gaz au moins sous la pression atmosphérique.

L'installation de compression comprime le gaz épuré, préparé d'une façon correspondante en ce qui concerne sa composition et dont la pression initiale est réglée par les compresseurs de compensation, l'installation de compression portant les gaz par échelons jusqu'à la pression extrême, c'est-à-dire la pression finale de 5.000 atmosphères. L'ensemble de cette installation de compression est divisé, pour des raisons techniques, en cinq étages de compression, dont les rapports de compression sont les suivants : $1/8$, $1/5$, $1/5$, $1/5$ et $1/5$.

Les pressions finales des différents étages sont de 8, 40, 200, 1.000 et 5.000 atmosphères effectives, en supposant que le premier étage aspire sous la pression atmosphérique.

La division de l'ensemble de l'installation de compression en plusieurs étages présente l'avantage d'une économie de force et permet d'obtenir une augmentation maximum de la pression avec un alésage aussi faible que possible pour les compresseurs des derniers étages.

Le choix des matériaux de construction pour les compresseurs dépend également de l'étage considéré, de sorte que pour les derniers étages de compression on peut faire de très grandes économies de matière.

Le mode de fonctionnement de l'installation de compression ressort du schéma du dessin joint.

Le premier étage I, qui aspire les gaz à la sortie des épurateurs *a* et *b* et dans l'installation de mélange *l*, les comprime en les por-

tant jusqu'à 8 atmosphères effectives, et les refoule dans la conduite de refoulement. Cet étage est à proprement parler un compresseur spécial à plusieurs cylindres comportant une chemise d'eau très efficace, de sorte que l'opération de compression se rapproche autant que possible de la compression isothermique. Les gaz comprimés dans le premier étage sont refroidis dans une conduite constituée par un système de tubes à ailettes qui a une contenance correspondante et qui constitue le réservoir pour le second étage.

Le compresseur du second étage II est disposé d'une façon analogue à celui du premier étage et il comprime jusqu'à 40 atmosphères effectives. On fait passer le gaz comprimé dans un serpentin en acier disposé dans un économiseur *e* dans lequel on réchauffe de l'eau.

Le gaz pénètre ensuite dans le compresseur du troisième étage III qui doit déjà être exécuté d'une façon un peu différente, car la pression finale atteint 200 atmosphères et il est construit d'une façon analogue aux compresseurs pour pressions élevées ordinairement utilisés dans l'industrie du froid, par exemple d'une façon analogue à une machine à anhydride carbonique ou à un compresseur de liquéfaction des gaz. Le refroidissement du cylindre doit être résolu avec un très grand soin, parce que la température élevée de compression pourrait agir d'une façon très défavorable sur le graissage du cylindre, et parce qu'une compression purement adiabatique entraînerait des pertes de puissance assez grandes. Le gaz porté à la pression de 200 atmosphères effectives pénètre dans la conduite de l'économiseur *f* qui est exécuté sous la forme d'un réfrigérant à contre-courant, afin de bien utiliser la chaleur des gaz. Le gaz est aspiré dans cet économiseur par le compresseur du quatrième étage IV qui doit être exécuté alors d'une façon tout à fait particulière. Il faut utiliser de nouveaux éléments de construction pour pouvoir atteindre les pressions très élevées de 1.000 atmosphères effectives. Le refroidissement du cylindre s'effectue par une circulation d'huile sous une pression de 50 à 100 atmosphères effectives, qui assure un contact intime entre la surface du cylindre et l'huile de refroidis-

sement et par conséquent la transmission de chaleur la plus parfaite. On retire la chaleur à l'huile de refroidissement dans un appareil à contre-courant par de l'eau ou par un autre fluide de refroidissement approprié.

Enfin, le gaz est recueilli par le cinquième étage V pour être porté par compression à la pression extrême de 5.000 atmosphères effectives. Ce compresseur, qui doit engendrer ces pressions considérables qui sont nécessaires pour la réaction, doit être construit d'une façon toute spéciale et diffère considérablement de la construction normale des compresseurs. Le refroidissement du cylindre par l'huile se fait sous une pression d'au moins 100 atmosphères effectives et son refroidissement s'effectue d'une façon analogue à celui du quatrième étage. La chaleur de la vapeur d'eau pour le générateur de gaz ou gazogène.

Le refroidissement du cylindre au moyen d'huile a été choisi parce que l'eau resterait en grande partie à l'état de vapeur à ces hautes températures, et parce que la surface relativement petite de l'enveloppe du cylindre ne pourrait permettre d'une façon certaine la transmission complète de la chaleur. Le réfrigérant d'huile qui sert de chaudière à vapeur peut avoir une surface de chauffe de grande dimension correspondante, de telle sorte que le passage ou la transmission de la chaleur de l'huile à l'eau puisse s'effectuer d'une façon régulière.

Mais comme l'huile ne peut absorber qu'environ 40 % de la chaleur qui est transmise par la même quantité d'eau, il faut tenir compte de ce fait lorsqu'on détermine la vitesse de passage de l'huile de refroidissement, ainsi que lorsqu'on fixe le débit de circulation.

À la sortie du dernier étage de compression, le produit synthétique parvient dans l'appareil de condensation fractionnée à dans lequel on le décompose en différentes fractions suivant la température de distillation.

Il est évident d'autre part que les produits de la synthèse sous très haute pression et

principalement les fractions gazeuses et distillant à température élevée peuvent être soumis à d'autres traitements et être améliorés, par exemple par des procédés de cracking, par polymérisation, etc., soit avec utilisation, soit sans utilisation de catalyseurs correspondants, de façon à obtenir de l'essence, des huiles de graissage, de la paraffine, de la vaseline, etc.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé de préparation synthétique d'hydrocarbure, à partir de gaz contenant du carbone, comme l'oxyde de carbone, le méthane, l'éthane, et d'autres gaz contenant beaucoup de carbone et d'hydrogène, en combinaison avec de l'hydrogène, caractérisé par le fait :

Qu'on utilise à cet effet des pressions extrêmement élevées, c'est-à-dire des pressions de plus de 1.500 atmosphères effectives qui sont divisées en plusieurs étages de pressions, au moins cinq étages, qui élèvent la pression depuis la pression atmosphérique initiale jusqu'à la pression extrême de 5.000 atmosphères effectives;

Que la préparation a lieu dans une installation qui comprend un générateur de gaz ou gazogène pour les gaz initiaux bruts, des épurateurs et appareils de mélange des gaz, une installation de compression à plusieurs étages avec des compresseurs individuels par étages pour les pressions partielles qui s'élèvent de 1 à 8 atmosphères effectives, de 8 à 40, de 40 à 200, de 200 à 1.000 et de 1.000 à 5.000 atmosphères effectives;

Que les gaz initiaux s'obtiennent en fonctionnement continu par la combustion incomplète de combustibles solides ainsi que de combustibles liquides, tels que du charbon, du bois, de la tourbe, des déchets contenant du carbone, des huiles, du goudron, du coke, du charbon de bois, etc., dans un gazogène ou une cornue à gaz.

FISCHER E. et DONATH B.

Par procuration :
Gaston ROSK.





