

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 845.361.

1730

Procédé pour produire des gaz pour synthèses et pour les transformer en hydrocarbures.

Société dite: N. V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGS-OCTROOIJEN MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL HYDROGENATION PATENTS COMPANY) résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 29 octobre 1938, à 11<sup>h</sup> 48<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 8 mai 1939. — Publié le 21 août 1939.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 octobre 1937. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé pour produire synthétiquement des hydrocarbures liquides, et plus particulièrement à un procédé suivant lequel des hydrocarbures gazeux inférieurs comme le méthane, l'éthane, etc., sont transformés en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène destiné à être lui-même transformé en hydrocarbures liquides par synthèse catalytique.

Pour plus de commodité on emploiera l'expression « gaz pour synthèses » pour désigner ce mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Il va sans dire que ce gaz pour synthèses peut être utilisé pour la synthèse de composés quelconques connus dans la technique et susceptibles d'être obtenus par synthèse à partir de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

Ce gaz pour synthèse est constitué de préférence par un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans un rapport compris entre un et six volumes d'hydrogène pour deux volumes de monoxyde de carbone. Ce mélange s'obtient par exemple à partir du méthane, de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique conformément à la réaction suivante :



On peut au besoin employer des excès convenables de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique.

Le méthane peut être tiré de sources de gaz naturel. Quant à la vapeur d'eau, on peut la recueillir comme sous-produit de l'étape de synthèse des hydrocarbures liquides. Il est par conséquent manifeste que la grande question est celle de la production de l'anhydride carbonique nécessaire pour l'opération. La réaction de transformation d'un mélange de méthane, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau en un gaz pour synthèse s'effectue à des températures élevées ordinairement comprises entre 980 et 1.200° C. en présence d'un catalyseur. Il est nécessaire de brûler du combustible pour produire ces températures. La combustion du combustible donne naissance à de l'anhydride carbonique.

La présente invention a pour objet essentiel de créer un procédé suivant lequel l'anhydride carbonique destiné à la réaction est récupéré à partir des gaz de combustion employés pour chauffer les chambres de catalyse dans lesquelles la réaction s'effectue.

Elle vise également à créer un procédé de synthèse d'hydrocarbures, et plus particulièrement à obtenir un gaz pour synthèses

Prix du fascicule : 10 francs.

susceptibles d'être ensuite transformé d'une manière continue et économique par synthèse en hydrocarbures liquides.

D'autres objets de la présente invention seront mis en lumière au cours de la description qui en est faite ci-après.

Le dessin ci-annexé, qui fait partie de la présente description à l'intelligence de laquelle il est destiné, représente schématiquement une forme d'appareil particulière permettant la mise en œuvre du procédé suivant l'invention.

Considérant plus particulièrement le dessin, on amène par la conduite 1 un hydrocarbure gazeux inférieur tel que du méthane par exemple, qu'on aura tiré d'une source quelconque. Ce méthane peut se trouver sous une pression de 28 atm. et à une température voisine de 37° C. Il doit être entendu que si des températures, des pressions et des compositions de gaz sont spécifiquement indiqués dans le cours de la description c'est uniquement dans le dessein de fixer les idées et non de limiter l'invention.

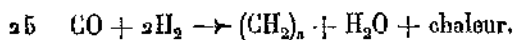
Le méthane se rend dans une tour d'absorption 2 qui peut être du type classique à plateaux de barbotage ou à ruissellement. Dans cette tour 2 le méthane est mis en présence d'un solvant convenable circulant à contresens et destiné à éliminer l'hydrogène sulfuré et d'autres composés du soufre, solvant qui arrive à la tour 2 par la conduite 3. Il importe que les composés du soufre soient éliminés afin que, lorsque le gaz pour synthèses sera par la suite transformé en hydrocarbures liquides dans l'étape correspondante, le catalyseur qu'on y emploie ne soit pas empoisonné.

Les composés du soufre dissous dans le solvant sont retirés de la tour d'absorption 2 par la conduite 4 et, par l'échangeur de chaleur 5, la conduite 6, ils passent dans la tour de dépouillement 7 dans laquelle ils sont expulsés du solvant par des moyens convenables quelconques, par exemple un rebouilleur 8 auquel on fait arriver de la vapeur d'eau par la conduite 9. On peut maintenir une pression de 0,7 atm. dans la tour de dépouillement et, au bas de celle-ci, une température approximative de 110° C. La solution dépouillée est retirée de la tour de dépouillement par la conduite 10 et traverse

l'échangeur de chaleur 5 pour être ensuite refoulée par la pompe 11 à travers un refroidisseur 12 où le liquide absorbant est refroidi par échange de chaleur avec de l'eau introduite par la conduite 13 à une température voisine de 35° C., après quoi il revient dans la tour d'absorption par la conduite 3. Les vapeurs issues de la tour de dépouillement 7 sont évacuées par la conduite 14 et passent à travers un condenseur 15 auquel un fluide réfrigérant est amené par une conduite 16. Le condensat est évacué du condenseur 15 par la conduite 17 et amené dans la tour de dépouillement comme condensat de reflux, étant entendu que cette tour peut être munie de plateaux de fractionnement. Les composés du soufre sont évacués par la conduite 18 et soustraits au procédé. Le méthane épuré, qui peut contenir d'autres hydrocarbures gazeux, comme l'éthane, etc., ou de gaz inertes comme l'azote, est retiré de la tour d'absorption 2 par la conduite 19. Une partie de ce méthane se rend par la conduite 20 dans la conduite 21 où l'on introduit de l'anhydride carbonique par la conduite 22. Dans cette même conduite 21 on introduit également de la vapeur d'eau par la conduite 23 que commande la vanne 24, si bien que le collecteur 25 renferme un mélange de méthane, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau. Celle-ci peut provenir de l'étape de transformation en hydrocarbures liquides, à laquelle on peut le soustraire par la conduite 26 commandée par la vanne 27, et elle peut être sous une pression de 10 atm. Deux chambres de catalyse et de régénération jumelles 28 et 29 sont prévues. Lorsque l'une de ces chambres se trouve en période de production de gaz pour synthèses on procède au chauffage de l'autre, c'est-à-dire qu'on peut la considérer comme étant en période de soufflage, ainsi qu'on l'expliquera de manière plus détaillée dans ce qui suit. Sur le dessin, la chambre 29 se trouve en période de production, c'est-à-dire que les vannes 30 et 48 sont fermées et que la vanne 31 est ouverte, ce qui permet au mélange de méthane, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau de se rendre par la conduite 32 dans la chambre de catalyse 29. La composition catalytique présente dans la chambre a été préalablement portée à une

température de l'ordre de 1.200° C. par la combustion d'un combustible carboné à l'intérieur de cette chambre. Le catalyseur peut être du nickel métallique, déposé sur un support convenable. La réaction précédemment décrite se produit dans la chambre de catalyse et le mélange constituant le gaz pour synthèse est évacué de cette chambre par la conduite 33, étant entendu que la vanne 34 est fermée et la vanne 35 ouverte. Le gaz pour synthèses se rend par la conduite 36 à l'étape de transformation en hydrocarbures liquides qui est indiquée schématiquement par le numéro de référence 37.

Cette étape au cours de laquelle un gaz pour synthèses est transformé en hydrocarbures liquides est décrite dans la littérature technique par Fischer et Tropsch et d'autres qui ont produit par synthèse des hydrocarbures à partir de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène. La réaction se produit en présence d'un catalyseur, à une température voisine de 200° C., de la manière suivante :



Les catalyseurs employés pour l'opération ci-dessus peuvent être des mélanges de cobalt-thorium-terre d'infusoires, ou de nickel-manganèse-alumine-terre d'infusoires, ou de cobalt-thorium-cuivre-terre d'infusoires, préparés par réduction de nitrates métalliques au moyen d'hydrogène.

Les hydrocarbures liquides sont retirés de l'étape correspondante par la conduite 38 qui est commandée par la vanne 39. Un réservoir de gaz 40 est prévu pour régler l'afflux à l'étape de transformation en hydrocarbures liquides. Lorsqu'il est formé du gaz pour synthèses en surabondance, l'excès en est dérivé par la conduite 41, commandée par la vanne 42, dans le réservoir de gaz 40. Lorsqu'il n'est pas produit suffisamment de gaz pour synthèses, on supplée à l'insuffisance en retirant du gaz du réservoir au moyen du compresseur 43 qui refoule du gaz par la conduite 44 dans la conduite 36 en vue de son passage à l'étape de liquéfaction, l'écoulement du gaz pour synthèses étant réglé par la vanne 45. Un échangeur de chaleur 36a est disposé dans la conduite 36 à l'effet de maintenir à la température

voulue le gaz amené à l'étape de liquéfaction 37, cet échangeur pouvant être soit un réchauffeur, soit un refroidisseur.

Lorsque la chambre 29 est en période de production la chambre 28 se trouve en période de chauffage. Une partie du méthane qui s'échappe de l'absorbeur par la conduite 19 se rend dans la conduite 46. La vanne 47 est fermée et la vanne 49 ouverte, ce qui permet au gaz méthane de se rendre dans le collecteur 50 et de là, dans les conduites 51, 52 et 53 en vue d'être additionné d'air refoulé par la conduite 56 au moyen du compresseur 55 alimenté par la conduite 54. Le méthane brûlé, produisant de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, les produits de combustion étant évacués par la conduite 57 et se rendant, par la vanne 58 et la conduite 59, dans un tambour 60 qu'on alimente d'eau par les conduites 61 et 62 commandées par les vannes 63 et 64.

Le méthane est introduit en de multiples points distincts répartis sur l'ensemble de la chambre de catalyse afin de distribuer la chaleur. Si l'on introduisait la totalité du méthane en un seul point ou en quelques points, la température de la flamme serait si élevée que la maçonnerie ou le catalyseur pourrait être abîmé. La répartition des points de chauffage permet d'obtenir la température de 1.200° C. désirée.

En outre du méthane on peut utiliser dans la période de soufflage d'autres combustibles carbonés tels que du charbon ou du coke pulvérisé ou des combustibles liquides. Dans le cas où on brûlerait de telles substances des mesures seraient prises pour introduire convenablement ces combustibles dans les chambres.

Les vannes 63 et 64 sont réglées de façon que les produits de combustion soient refroidis à une température voisine de 37° C. A cette température la majeure partie de la vapeur présente dans les gaz de combustion se condense et est retirée du tambour 60 en même temps que l'eau de réfrigération par la conduite 65. Les gaz refroidis quittent le tambour par la conduite 66 et passent dans un absorbeur 67 qui, de même que l'absorbeur 2, peut être du type à ruissellement ou à plateaux de barbotage. Les gaz de combustion sont mis en contact avec un courant in-

verse d'un liquide apte à dissoudre l'anhydride carbonique, liquide qui est introduit dans l'absorbant par la conduite 68. On peut faire fonctionner cet absorbant sous une pression de 1,7 atm. La solution d'anhydride carbonique dans le solvant ou liquide absorbant est évacuée de l'absorbant par la conduite 69 et, par la pompe 70, la conduite 71, l'échangeur de chaleur 72 et la conduite 73, il est refoulé dans la tour de dépouillement 74. On fait fonctionner celle-ci de manière à maintenir à sa partie inférieure une température voisine de 115° C. au moyen d'un rebouilleur 75 auquel de la vapeur d'eau est amenée par la conduite 76. Le gaz carbonique extrait est évacué de la tour de dépouillement par la conduite 77 et traverse un condenseur 78 auquel un agent réfrigérant est amené par la conduite 79. Les constituants condensables sont ramenés à la tour de dépouillement par la conduite 80 sous forme de liquide de reflux. Il va sans dire que la tour de dépouillement peut être munie de plateaux de fractionnement. Le gaz carbonique est évacué du condenseur par la conduite 81 et se rend dans la conduite 22 en vue de son admission dans le collecteur 21 comme il a été décrit précédemment. Un réservoir de gaz 82 est prévu pour régler l'écoulement de l'anhydride carbonique. Lorsqu'il y a excès de production d'anhydride carbonique ce dernier, par la conduite 83 commandée par la vanne 84, se rend dans le réservoir de gaz 82. Lorsqu'on recueille une quantité insuffisante d'anhydride carbonique le compresseur 85 en soustrait au réservoir de gaz et le refoule par la conduite 86 dans la conduite 22 en vue de son admission aux chambres de catalyse.

Les gaz de combustion renferment de l'azote, un peu de monoxyde de carbone et d'autres gaz. Ces divers gaz ne sont pas absorbés par le solvant sélectif pour l'anhydride carbonique, et ils passent de la tour d'absorption 67 à travers la conduite 87.

Le solvant débarrassé de l'anhydride carbonique quitte la tour de dépouillement par la conduite 88, traverse l'échangeur de chaleur 72 et, par l'intermédiaire du refroidisseur 90 et de la conduite 68, la pompe 89 le renvoie dans l'absorbant en vue de sa réutilisation. Au refroidisseur on fait arri-

ver par la conduite 91 un agent réfrigérant qui sert à abaisser à environ 32° C. la température du liquide absorbant.

Sur les dessins la chambre 28 se trouve en période de soufflage et la chambre 29 en période de production. Lorsque la température moyenne de la composition catalytique présente dans la chambre 28 tombe à environ 980° C., ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte au moyen de pyromètres, de thermomètres et d'autres instruments enregistrant les températures connus dans la technique, on ferme les vannes 92, 35, 49, 31 et 58 et l'on ouvre les vannes 93, 34, 47, 48 et 30. La chambre de catalyse 29 passe ainsi en période de soufflage et la chambre de catalyse 28 en période de production.

Lorsque cette manœuvre commutative des vannes a été accomplie, du gaz méthane se rend par la vanne 47 et la conduite 94 dans un collecteur 95 et par les conduites de dérivation 96, 97 et 98 dans la chambre 29 en vue de sa combustion avec de l'air que le compresseur 55 refoule par la conduite 99 commandée par la vanne 34, de l'air passant dans la chambre de catalyse 29 par la conduite 33. Les produits de combustion quittent la chambre 29 par la conduite 32 et la conduite 100, la vanne 30 étant ouverte pour permettre le passage dans la conduite 59 donnant accès à l'appareil d'absorption de l'anhydride carbonique. Le mélange de méthane, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau présent dans la conduite 25 se rend par la conduite 101, commandée par la vanne 48, et la conduite 57 dans la chambre de catalyse 28, tandis que le gaz pour synthèses formé dans la chambre de catalyse est amené par la conduite 102, commandée par la vanne 93, dans la conduite 36 en vue de son passage à l'étape de liquéfaction ou au réservoir de gaz ou aux deux. On règle l'écoulement des gaz à travers la chambre de catalyse en période de production et l'afflux de méthane à la chambre en période de soufflage de manière que l'élévation à la température d'environ 1.200° C. de la composition catalytique présente dans la chambre en période de soufflage et la chute à une température d'environ 980° C. de la composition catalytique présente dans la chambre en période de production soient simultanées,

afin que l'opération puisse s'effectuer en continu par mutation de l'une des chambres de catalyse de la période de production à la période de soufflage et inversement.

5 Il est évident que diverses modifications peuvent être apportées dans les détails d'exécution du présent procédé sans s'écarter pour cela de l'esprit de l'invention. C'est pourquoi il doit être entendu que celle-ci ne se limite  
10 pas aux détails indiqués dans la description.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour transformer des hydrocarbures gazeux en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, consistant à opérer dans des enceintes de catalyse à régénération fonctionnant alternativement en période de soufflage et en période de production, la période de soufflage comprenant la combustion d'une matière carbonée au moyen d'air à l'effet de porter de 980 à 1.200° C. la température de l'enceinte et la période de production comprenant la transformation catalytique d'un mélange d'hydro-

carbures gazeux, de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique aux températures comprises de 1.200 à 980° C., l'anhydride carbonique considéré étant récupéré à partir des produits de combustion de la période de soufflage;

2° L'application du procédé ci-dessus défini à la production de gaz pour synthèses destinés à être transformés en hydrocarbures liquides synthétiques;

3° A titre de produits industriels nouveaux, les gaz pour synthèses produits à partir d'hydrocarbures gazeux par le procédé ci-dessus défini et leurs produits de transformation, notamment les hydrocarbures liquides synthétiques qui en sont tirés.

Société dite :

N. V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGS-  
OCTROOIJEN MAATSCHAPPIJ (INTERNATIONAL  
HYDROGENATION PATENTS COMPANY).

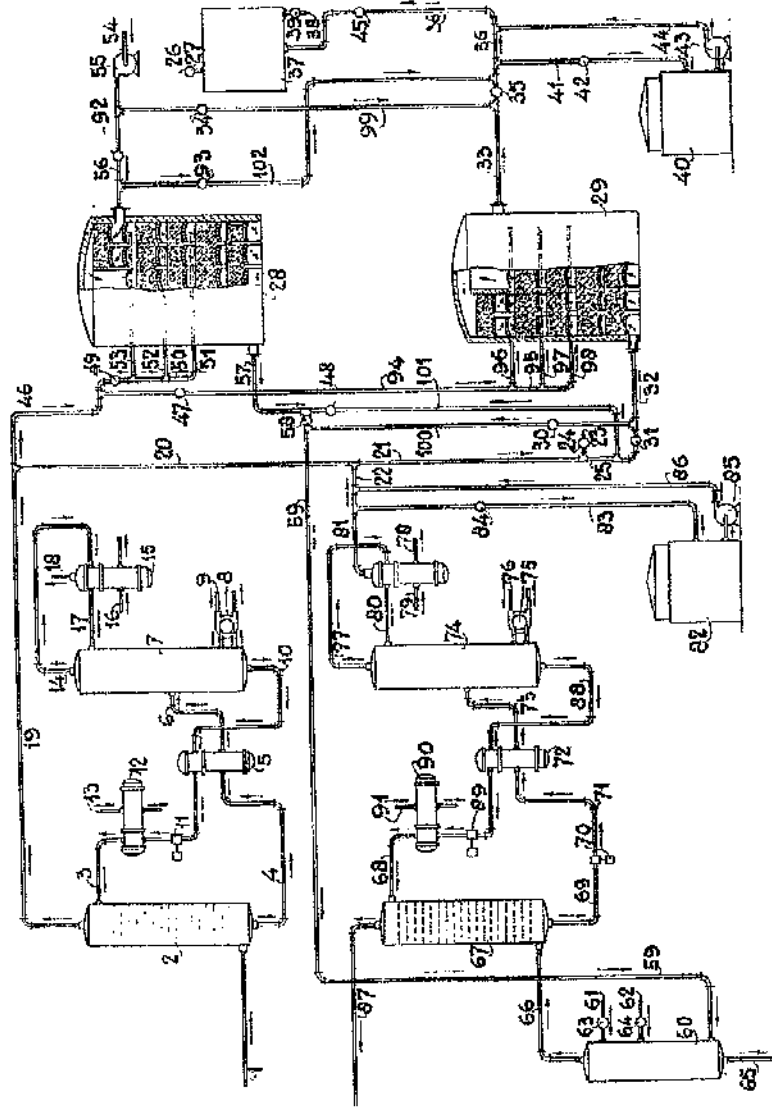
Par procuration :  
BZÉRAY.

N° 845.561

Société dite :

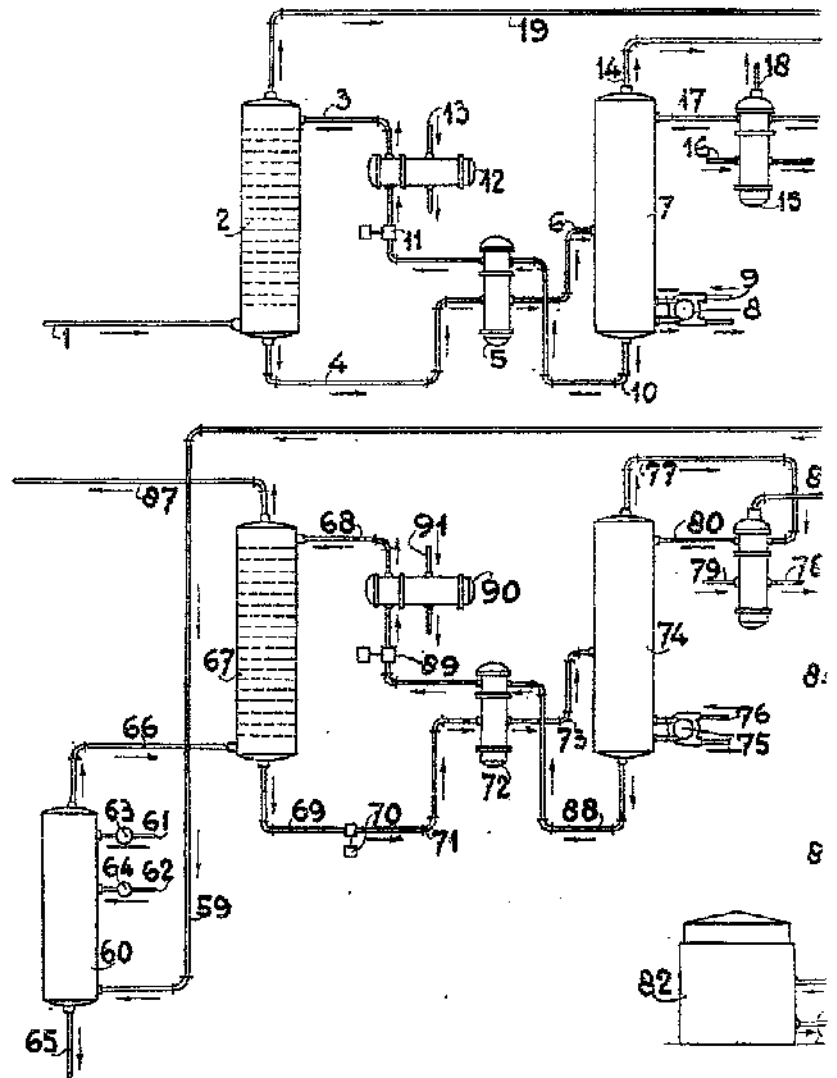
N. V. Internationale Hydrogeneerings-  
Oetroleum Maatschappij (International  
Hydrogenation Patents Company)

Pl. unique



N° 845.361

Société  
N. V. Internationale  
Octrooien Maatschappij  
Hydrogenation Pat



dite :

Pl. unique

Hydrogeneerings-  
pij (International  
ents Company)

