

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 845.492

1732

Perfectionnements à la production de mélanges gazeux contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène et propres à la synthèse de produits intéressants.

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

Demandé le 31 octobre 1938, à 14^h 48^m, à Paris.

Déposé le 15 mai 1939. — Publié le 24 août 1939.

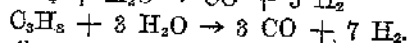
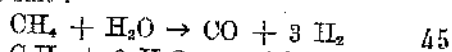
La présente invention se rapporte à des perfectionnements à la fabrication et la production de mélanges gazeux renfermant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Ces mélanges gazeux conviennent comme matière première pour la synthèse d'intéressants produits marchands ou intermédiaires, en particulier d'hydrocarbures liquides propres à servir comme carburants et analogues, ou comme matière première pour la production d'huiles lubrifiantes, ou du méthanol, ou du butanol, etc.

Pour que dans ces synthèses on obtienne des résultats aussi satisfaisants que possible, il faut que le monoxyde de carbone et l'hydrogène soient présents dans le mélange primitif dans une certaine proportion définie qui dépend des conditions de réactions particulières adoptées et des produits qu'on désire obtenir, par exemple une proportion entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène comprise entre environ 2 : 1 et 1 : 3, telle que de 1 : 1 à 1 : 2.

Il est connu de produire des mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en transformant au moyen de vapeur d'eau en présence de catalyseurs des hydrocarbures gazeux comme le méthane, l'éthane, le propane, le propylène,

le butane et le butylène, ou des mélanges en contenant. Cette opération endothermique peut s'effectuer par exemple en faisant passer les hydrocarbures gazeux en même temps qu'un excès de vapeur d'eau à des températures comprises entre environ 600 et 1000° C. à travers des tubes remplis de catalyseurs et chauffés de l'extérieur. Jusqu'à ce jour le monoxyde de carbone présent dans le gaz obtenu était ordinairement transformé par la vapeur d'eau en hydrogène et anhydride carbonique qu'on éliminait.

Lorsqu'on part du méthane ou du propane la réaction se déroule théoriquement comme suit :



Le mélange gazeux ainsi obtenu contenait toujours une proportion d'hydrogène supérieure dans la plupart des cas à celle qu'il faut pour la synthèse de produits intéressants, même si la réaction se déroulait en pratique exactement en accord avec la théorie indiquée.

En particulier, la production directe de mélanges gazeux contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en proportion de 1 : 2, ou de plus fortes proportions de monoxyde de carbone, tels qu'ils sont de

préférence requis pour les synthèses susin-
diquées, par transformation d'hydrocar-
bures gazeux saturés au moyen de vapeur
d'eau, n'est donc pas possible pour des con-
sidérations théoriques.

Dans la production industrielle on em-
ploie un excès de vapeur d'eau, faute de
quoi il risque de se produire une diminu-
tion de l'activité du catalyseur par suite de
la formation de noir de fumée.

Cependant, lorsqu'il y a excès de vapeur
d'eau, une partie du monoxyde de carbone
se transforme en anhydride carbonique
d'après la réaction $CO + H_2O \rightarrow CO_2 +$
 H_2 . Il en résulte pratiquement que la com-
position du gaz final, lorsqu'on part du mé-
thane, va être à peu près la suivante :

CO ₂	5 à 11 %
CO.....	19 à 11 -
H ₂	76 à 78 -

La composition dépend de la température
et de la quantité de vapeur d'eau employées.
Lorsqu'on part du propane, la composition
du gaz final est très analogue.

Il s'ensuit que la proportion CO : H₂ est
en pratique de 1 : 4 à 1 : 7 suivant les con-
ditions de réaction telles que la température
et la proportion de vapeur d'eau, au lieu de
la proportion théorique de 1 : 3 pour la
transformation du méthane. En pratique
done la proportion du monoxyde de carbone
à l'hydrogène dans les gaz est encore plus
faible que les proportions auxquelles on
pourrait s'attendre d'après les équations sus-
indiquées, de sorte que les gaz obtenus sont

Hydrocarbure gazeux primitif.....	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
Gaz.....	100	100	100	
H ₂ O.....	100-300	200-600	300-900	70
CO ₂	50-150	75-225	100-300	

Plus la proportion d'anhydride carboni-
que ajoutée est élevée, plus la teneur en
monoxyde de carbone des gaz recueillis est
forte; c'est pourquoi on réglera la propor-
tion d'anhydride carbonique ajoutée d'après
la proportion de monoxyde de carbone
qu'on désire obtenir dans le gaz final, et un
essai préliminaire permet de déterminer à
l'avance les proportions voulues. En consé-
quence, suivant la présente invention, un
réglage convenable de la quantité d'anhy-

impropres pour la majorité des synthèses
dans lesquelles on emploie comme matières
premières des mélanges contenant du mo-
noxyde de carbone et de l'hydrogène.

Or on a trouvé que dans la transforma-
tion d'hydrocarbures gazeux au moyen d'un
excès de vapeur d'eau avec formation de
mélanges gazeux contenant du monoxyde de
carbone et de l'hydrogène on obtient des
proportions beaucoup plus fortes de mo-
noxyde de carbone en ajoutant suffisamment
d'anhydride carbonique pour que le gaz pri-
mitif en renferme un excès déterminé, ce-
pendant qu'on conserve tous les avantages
du procédé susindiqué, en particulier l'ab-
sence sensiblement complète de la formation
nuisible de noir de fumée.

Par la présence d'un excès déterminé
d'anhydride carbonique on entend qu'il en
existe une plus forte proportion dans le gaz
primitif que dans le produit de réaction et
d'autre part qu'une proportion appréciable,
c'est-à-dire au moins un tiers mais de préfé-
rence au moins la moitié, de l'anhydride
carbonique primitivement présent existe
dans le produit de réaction. La proportion
d'anhydride carbonique établie dans le gaz
primitif sera en général telle que dans le
gaz final et pour 100 m³ de monoxyde de
carbone et d'hydrogène, il y ait au plus
40 m³ et au moins 5 m³ d'anhydride carbo-
nique, la dose étant de préférence comprise
entre 10 et 30 m³. Comme exemples des pro-
portions en mètres cubes des matières pre-
mières à employer suivant la présente in-
vention, on peut indiquer les suivantes :

de l'anhydride carbonique ajoutée permet de pro-
duire directement à partir d'hydrocarbures
gazeux, d'une manière pratique et avanta-
geuse, des mélanges gazeux contenant du
monoxyde de carbone et de l'hydrogène
dans les proportions voulues pour la syn-
thèse envisagée. Il est facile d'obtenir des
gaz contenant des proportions de monoxyde
de carbone et d'hydrogène de 1 : 3, plus
particulièrement de 1 : 2,5 et en particulier
de 1 : 2 ou même encore plus riches en

monoxyde de carbone. Dans certains cas, il peut être avantageux de produire un gaz à forte teneur en monoxyde de carbone et de composition autre que celle qu'il faut pour la synthèse subséquente et d'obtenir ensuite la composition désirée par adjonction d'une quantité convenable d'hydrogène ou de gaz en contenant, suivant les circonstances, notamment lorsqu'on dispose d'une source excédentaire de ces gaz.

L'adjonction d'anhydride carbonique permet de diminuer quelque peu la quantité de vapeur d'eau ajoutée par rapport au cas où l'on n'emploie que de la vapeur d'eau, mais dans la pratique un excès de vapeur est en tout état de cause désirable. Cependant, dans des opérations pour la transformation d'hydrocarbures gazeux au moyen de vapeur d'eau en proportion théorique ou moindre, l'adjonction d'un certain excès d'anhydride carbonique suivant la présente invention est également avantageuse.

Pour les fins de la plupart des synthèses il est préférable d'éliminer au moins une partie de l'anhydride carbonique présent dans le mélange gazeux provenant de la transformation des hydrocarbures. Il y a intérêt à enlever complètement l'anhydride carbonique du mélange gazeux, grâce à quoi on obtient un gaz très pur pour la synthèse.

L'élimination de l'anhydride carbonique présent dans le gaz provenant de la transformation des hydrocarbures peut s'effectuer de diverses manières. Par exemple, lorsque les synthèses subséquentes s'effectuent sous la pression normale, on choisira avantageusement des procédés qu'on peut mettre en œuvre sous la pression atmosphérique ou la dépassant de quelques atmosphères, par exemple des procédés dans lesquels l'anhydride carbonique est absorbé par un solvant convenable, comme une solution contenant un alcali en combinaison chimique avec des acides organiques carboxyliques ou sulphoniques convenables, par exemple des amino-acides, solution d'où l'anhydride carbonique absorbé peut être réexpulsé par élévation de la température de la solution. Si le gaz à synthèse est destiné à être employé sous pression on peut également en retirer l'anhydride carbonique au moyen d'eau sous pression, quoique dans ce

cas aussi, il puisse y avoir avantage à recourir à une élimination de l'anhydride carbonique effectuée sous la pression normale.

L'anhydride carbonique éliminé peut avantageusement faire retour au récipient de réaction dans lequel s'effectue la transformation d'hydrocarbures gazeux au moyen de vapeur d'eau. Comme il y a consommation d'anhydride carbonique dans cette transformation, il est nécessaire d'ajouter suivant la présente invention, un supplément d'anhydride carbonique qu'on peut tirer d'une source quelconque, par exemple de gaz de combustion et en particulier de ceux qui proviennent du chauffage du convertisseur d'hydrocarbures.

La proportion minimum de vapeur d'eau susceptible d'être employée dépend entre autres de la nature du catalyseur et du gaz qu'il s'agit de traiter.

Cette transformation en mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène suivant la présente invention s'effectue de préférence en présence de catalyseurs connus pour la transformation d'hydrocarbures gazeux au moyen de vapeur d'eau. On obtient des résultats particulièrement bons en employant des catalyseurs comprenant du nickel ou ses composés rapportés sur des supports réfractaires. On obtient de très bons catalyseurs en formant au moyen d'un agent liant hydraulique une pâte aqueuse d'une matière comprenant au moins une substance choisie dans la catégorie constituée par les métaux du groupe du fer, leurs oxydes, leurs hydroxydes et leurs carbonates et en laissant durcir la pâte obtenue, et en particulier les catalyseurs contenant du nickel ou ses composés.

Pour la transformation des hydrocarbures gazeux suivant la présente invention on emploiera de préférence une température inférieure à 1.000° C., par exemple comprise entre 700 et 900° C.

Ordinairement cette transformation d'hydrocarbures gazeux s'effectue sous une pression sensiblement normale ou quelque peu élevée, mais, notamment lorsque le mélange gazeux produit est destiné à servir dans une synthèse effectuée sous pression élevée, il peut être avantageux que la transformation d'hydrocarbures gazeux suivant la présente

invention soit elle aussi effectuée sous pression élevée, par exemple sensiblement sous la même pression que la synthèse.

Lorsque les hydrocarbures gazeux primitifs contiennent du soufre organiquement combiné ou de l'hydrogène sulfuré, il y a intérêt, afin d'obtenir de bons résultats dans la pratique, à les débarrasser aussi bien des uns que de l'autre.

Pour la transformation d'hydrocarbures suivant la présente invention, on peut ajouter s'il y a lieu des gaz fortement oxydants, comme par exemple de l'oxygène, ou des gaz riches en oxygène provenant de la liquéfaction de l'air, ou de l'air même, ou leurs mélanges lorsque la présence d'azote n'est pas nuisible ou est utile dans la synthèse pour laquelle on les emploie.

Comme exemples de gaz primitifs composés d'hydrocarbures gazeux ou en contenant et destinés à être traités suivant la présente invention on peut citer par exemple le gaz naturel, le gaz de raffinerie, des gaz riches en hydrocarbures gazeux tels qu'on peut en obtenir dans l'hydrogénation destructive de charbons, de goudrons, de pétroles bruts ou de produits de distillation, d'épuisement ou de transformation de ces matières. Ces gaz assurent à peu de frais et aux prix de minimes difficultés quant à l'épuration une forte concentration de méthane ou autres hydrocarbures paraffiniques gazeux. Cependant, des gaz de qualité inférieure tels que ceux qu'on obtient dans la distillation du charbon, par exemple les gaz de cokerie ou les gaz obtenus par distillation à basse température, peuvent se traiter avec succès suivant la présente invention, et particulièrement les fractions de ces gaz qui sont riches en hydrocarbures gazeux. Les gaz composés d'hydrocarbures gazeux, comme le méthane, l'éthane, etc., obtenus sous forme de gaz de sortie dans la transformation synthétique de mélanges comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, ou des fractions de ces gaz, peuvent d'une façon particulièrement avantageuse s'employer comme matières premières pour la transformation en mélanges contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène suivant la présente invention, grâce à quoi ils sont de nouveau transformés en gaz primitifs intéressants

pour la synthèse.

On peut également traiter des mélanges de ces gaz dans un certain récipient de réaction et, dans un récipient où d'autres hydrocarbures gazeux sont transformés suivant la présente invention en oxydes du carbone et d'hydrogène, on peut retourner notamment les produits gazeux provenant de la synthèse.

Parfois cependant, il peut y avoir intérêt, par exemple du point de vue de l'économie d'anhydride carbonique, à transformer des hydrocarbures gazeux au moyen de vapeur d'eau de manière connue en un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, celui-ci existant à une dose trop faible pour que le gaz convienne à des fins de synthèse. Dans un autre convertisseur, les hydrocarbures gazeux provenant de la synthèse à partir de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont transformés au moyen de vapeur d'eau et d'un excès déterminé d'anhydride carbonique réglé de façon telle qu'on obtienne un gaz renfermant une assez forte dose de monoxyde de carbone pour que, ce gaz étant mélangé avec celui qui provient de la transformation d'hydrocarbures gazeux considérée en premier lieu, on obtienne un gaz où le monoxyde de carbone et l'hydrogène existent dans les proportions voulues pour la synthèse. Au besoin, ces deux transformations peuvent s'effectuer suivant l'invention en présence d'un excès déterminé d'anhydride carbonique.

Les exemples ci-après montreront mieux comment la présente invention peut être mise en œuvre, sans pour cela qu'elle y soit limitée.

Exemple 1. — Dans cet exemple, on se réfère à la fig. 1 du dessin ci-annexé, qui représente schématiquement une installation pour la mise en œuvre du procédé suivant la présente invention.

En vue de produire 10.000 m³ par heure d'un gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans la proportion de 1 : 2 on introduit par la conduite 1, 2.700 m³ de gaz naturel composé de 95 % de méthane et de 5 % d'azote et on le mélange avec 5.400 kg. de vapeur d'eau introduite par la conduite 2 et 2.920 m³ d'anhydride carbonique introduit par la conduite 3. Si pour

la synthèse, on désire un gaz exempt de soufre, on peut débarrasser au préalable le gaz naturel de l'H₂S et du soufre organiquement combiné. On fait passer le mélange gazeux à travers les tubes de réaction 4 qui sont remplis de catalyseur et chauffés de l'extérieur à une température de 850° C. Après refroidissement dans le condenseur 5 et condensation de l'excès de vapeur d'eau dans le séparateur 6, le gaz obtenu a la composition suivante :

H ₂	6480 m ³
CO.....	3240 -
CO ₂	2110 -
CH ₄	135 -
N ₂	135 -
	12.100 m ³

On fait ensuite passer le gaz à travers une tour d'absorption 7 dans laquelle on le débarrasse de l'anhydride carbonique par lavage au moyen d'une solution aqueuse du sel sodique de l'alanine. Le gaz à synthèse épuré a la composition suivante :

H ₂	6480 m ³
CO.....	3240 -
CO ₂	10 -
CH ₄	135 -
N ₂	135 -
	10.000 m ³

La solution saturée issue de la tour d'absorption 7 et qui a absorbé 2.100 m³ d'anhydride carbonique est chauffée dans la tour de récupération 8, ce qui a pour effet de remettre en liberté l'anhydride carbonique qu'on retourne par la conduite 3 à la transformation des hydrocarbures gazeux.

Comme au cours de la transformation une partie de l'anhydride carbonique se trouve convertie en monoxyde de carbone, l'adjonction d'un complément d'anhydride carbonique s'impose. On la réalise en faisant passer une partie des gaz de combustion qui ont servi au chauffage des tubes de transformation, après les avoir refroidis, à travers un lavoir fonctionnant au moyen d'une solution aqueuse du sel sodique de l'alanine. La liqueur saturée, qui a absorbé 820 m³ d'anhydride carbonique, est chauffée dans la tour de récupération 8 en même temps que la liqueur saturée qui a servi pour l'épuration du gaz à synthèse, grâce à quoi

on met en liberté au total 2.920 m³ d'anhydride carbonique qu'on introduit dans le procédé par la conduite 3.

Le gaz à synthèse produit suivant le précédent contient 97,2 % de monoxyde de carbone et d'hydrogène. (Si le gaz naturel avait été débarrassé de l'azote la teneur en monoxyde de carbone et hydrogène se serait élevée à 98,5 %).

Si l'on transforme la même quantité de gaz naturel (2.700 m³) au moyen de 5.400 kg. de vapeur d'eau sans adjonction d'anhydride carbonique en opérant à une température de 800° C., le gaz après refroidissement a la composition suivante :

H ₂	7950 m ³
CO.....	1770 -
CO ₂	660 -
CH ₄	135 -
N ₂	135 -
	10.650 m ³

La teneur du gaz en monoxyde de carbone et hydrogène n'est que de 91,2 %, tandis que le rapport CO : H₂ est de 1 : 4,5. D'autre part, la quantité de monoxyde de carbone (1.770 m³) n'est que de 54,5 % de celle qu'on tire de la même quantité de gaz naturel en opérant suivant la présente invention, quantité qui est de 3.240 m³.

Comme la proportion de monoxyde de carbone est d'une importance capitale pour le rendement qu'on peut obtenir dans la synthèse, c'est en particulier cette dernière différence qui met en lumière l'intérêt de la présente invention.

Exemple 2. — On régénère de manière connue du gaz de cokerie contenant environ 55 % d'hydrogène, 25 % de méthane et 6 % de monoxyde de carbone, le reste étant constitué par de l'anhydride carbonique, de l'azote et d'autres gaz, en le faisant réagir avec de la vapeur d'eau et un peu d'anhydride carbonique en présence d'un catalyseur; on recueille un gaz qui est trop riche en hydrogène pour assurer les résultats optima dans la synthèse d'hydrocarbures. On amène ce gaz à la composition convenable en effectuant la transformation du gaz de la synthèse restitué au cycle dans un second régénérateur dans des conditions assurant la formation de la proportion maximum de monoxyde de carbone grâce à la présence,

conjointement à la vapeur d'eau, d'un excès déterminé d'anhydride carbonique.

On y parvient en régénérant le gaz d'alimentation à part et le gaz de retour à part et en mélangeant ensemble les produits, en vue de quoi on les fait passer ensemble (fig. 2) à travers le réchauffeur 19 avant de les introduire dans le récipient de réaction 20. L'anhydride carbonique servant à régler les conditions dans les deux régénérateurs s'obtient, autant que possible, en restituant de l'anhydride carbonique provenant des laveurs 12 et 13 par les conduites 18 et 19. Un supplément d'anhydride car-

bonique peut être tiré d'une source convenable quelconque, comme des gaz de foyer ou autres. Il est parfois désirable que l'hydrogène soit légèrement en excès sur le rapport de 1 à 2, et l'on peut y parvenir en diminuant quelque peu la proportion d'anhydride carbonique dans la première étape.

Exemple 3. — Le tableau ci-après donne les résultats qu'on obtient en transformant suivant la présente invention du gaz naturel au moyen de vapeur d'eau et d'un excès déterminé d'anhydride carbonique, ainsi que la composition du gaz de sortie de la synthèse :

	POURCENTAGES VOLUMÉTRIQUES.						M ³	
	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		C ₂ H ₆
Entrée du régénérateur :								
Gaz naturel.....					92	4	4	16,85
Vapeur d'eau.....	100							19,41
CO ₂				100				16,22
Sortie du régénérateur après refroidissement.....		60,4	29,7	7,1	1,4	1,4	0	73,58
Sortie de l'éliminateur de CO ₂		65	32	trace	1,5	1,5	0	68,49
Sortie du récipient de réaction.....	43	19	8	1,0	7,5	5,5	25,5	12,03
Sortie de l'absorbant gaz de retour.....		22,3	18	2,2	20	11,8	25,7	4,81

On régénère ce gaz soit séparément, soit dans l'étape de régénération du gaz d'alimentation par le procédé suivant la présente invention de façon qu'on obtienne les quantités de monoxyde de carbone et d'hydrogène voulues pour que le rapport approximatif de 1 : 2 désiré soit obtenu.

Exemple 4. — On se référera pour cet exemple à la fig. 2 du dessin ci-annexé, qui représente schématiquement un mode d'application pratique du procédé suivant la présente invention.

Considérant la fig. 2 du dessin, 1 désigne une conduite par laquelle on introduit du gaz naturel.

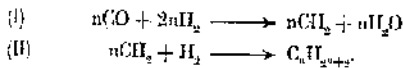
Afin d'en éliminer les composés sulfurés, ce gaz d'alimentation est traité par l'un quelconque des procédés classiques, par exemple au moyen de carbonate de sodium, dans l'épurateur 2. Le gaz épuré s'écoule par la conduite 3 dans le régénérateur 4 ou on le fait réagir avec de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique en excès tel que 50 % de celui qu'on a ajouté soient présents dans les gaz de sortie, afin de produire un

gaz où le monoxyde de carbone et l'hydrogène soient sensiblement dans le rapport de 1 : 2. On fait fonctionner le régénérateur à une température voisine de 870° C. et sous une pression d'environ 1 atm. La vapeur d'eau et l'anhydride carbonique sont introduits dans le régénérateur respectivement par les conduites 5 et 6. Les gaz issus du régénérateur s'écoulent par une conduite 7 dans un refroidisseur 8 où ils passent en sens contraire d'un courant d'eau à moins qu'on ne les refroidisse par d'autres moyens appropriés. Les gaz refroidis se rendent par la conduite 9 à un compresseur 10 dans lequel on les porte à une pression d'environ 2 à 3 atm.

Le gaz comprimé se rend par la conduite 11 dans l'éliminateur d'anhydride carbonique 12 qu'il traverse à contre sens d'un courant de liquide de lavage tel que de la triéthanolamine, du diamino-propanol ou analogue. L'éliminateur d'anhydride carbonique est pourvu d'une conduite de détente 13 comprenant un manodétendeur 14 qui permet à l'anhydride carbonique de passer dans

la conduite 6. Quant au gaz sensiblement débarrassé de l'anhydride carbonique, il se rend par une conduite 15 dans un réservoir 16, de préférence du type sphérique, pourvu d'un manodétendeur 17, où par la conduite de dérivation 18 dans un réchauffeur 19.

Dans ce dernier, le gaz est porté à une température d'environ 195° C. avant son introduction dans le récipient de réaction 20. La chute de pression dans ce dernier est d'environ 0,07 atm. lorsqu'on opère aux températures comprises entre 195 et 210° C. à l'effet de transformer le monoxyde de carbone et l'hydrogène en hydrocarbures et eau conformément aux équations :



Les hydrocarbures formés par cette réaction couvrent une large zone qui s'étend depuis le méthane jusqu'à la cire à point d'ébullition élevé. 60 à 75 % du carbone présent en combinaison chimique dans le gaz primitif sont transformés en produits liquides. Environ 30 % de ces hydrocarbures sont des oléfines et pour leur production il a été consommé environ 2 volumes d'hydrogène par volume de monoxyde de carbone. Les autres sont des paraffines qui exigent légèrement plus d'hydrogène.

Du récipient de réaction 20, les gaz se rendent par la conduite 21 dans un refroidisseur 22 afin que s'y condensent l'eau et les hydrocarbures normalement liquides qui s'écoulent dans un réservoir 23.

Les gaz résiduels sont amenés par la conduite 24 dans un compresseur 25 où leur pression est portée à environ 7 à 25 atm. et de là, par la conduite 26, dans un laveur 27 alimenté d'huile ou d'une autre substance apte à absorber les hydrocarbures normalement liquides présents dans le gaz. On peut recourir si on le désire à une adsorption à basse pression par le charbon de bois.

Le gaz provenant de l'absorbant 27 est amené par la conduite 28 à un second régénérateur 29 à l'exception de la portion de ce gaz qui n'est pas nécessaire à cet effet; l'excédent est amené par la conduite 30 au lieu où il sera emmagasiné ou utilisé comme gaz combustible. La seconde étape de régénération s'effectue elle aussi au moyen de

vapeur d'eau en présence d'un excès déterminé d'anhydride carbonique suivant la présente invention à l'effet de produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans des rapports calculés pour supplémenter le produit du régénérateur 4. Une conduite de vapeur 30a et une conduite de gaz oxydant 31 sont prévues pour le régénérateur 29. Le gaz d'alimentation arrive par la conduite de dérivation 32. On peut le faire passer directement dans la conduite principale 3 si le second régénérateur 29 n'est pas en service.

Le gaz de réaction provenant du régénérateur 29 se rend par la conduite 33 dans un refroidisseur 34 et de là, par la conduite 35, le compresseur 36 et la conduite 37, dans un éliminateur d'anhydride carbonique 38. Une conduite 39 pourvue d'un manodétendeur 40 amène l'anhydride carbonique à la conduite 31. Le gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène se rend par la conduite 41 au réchauffeur 19. Les conduites en pointillé 42 et 43 indiquent l'écoulement du gaz lorsqu'on désire utiliser le refroidisseur 8 et l'éliminateur d'anhydride carbonique 12 du premier régénérateur 4.

Afin d'empêcher que la teneur en azote du gaz s'élève dans une mesure inadmissible en conséquence de la restitution dans le cas où le gaz employé pour produire le mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène contient de l'azote, on laisse une partie de ce gaz s'échapper. La quantité à évacuer dépend de la teneur en azote du gaz primitif et du pourcentage permissible de l'azote dans l'ensemble du gaz participant au procédé. Le tableau ci-après montre l'augmentation du pourcentage d'azote dans le gaz à synthèse pour divers pourcentages d'évacuation lorsque le gaz primitif contient 4 % d'azote :

GAZ ÉVACUÉ.	NUMÉRO 2. DANS L'ENSEMBLE DU GAZ.
0	100
10	40
25	16
50	8
100	4

Il est préférable de laisser s'échapper

sans interruption 25 à 50 % des gaz de sortie par la conduite 30.

La façon d'opérer décrite dans cet exemple permet à l'opérateur d'équilibrer le procédé sans augmenter exagérément la proportion de gaz diluant (azote), ce contrôle s'obtient en utilisant pour l'alimentation d'un régénérateur 50 à 75 % de la production normale de gaz résiduel (gaz de queue). En général, la part du gaz de retour dans l'ensemble de la régénération est inférieure à 25 %.

Une particularité importante du procédé décrit à cet exemple est la facilité avec laquelle on peut régler la composition du gaz d'alimentation. On y parvient très commodément par l'emploi de deux régénérateurs 4 et 20 fonctionnant chacun dans ses propres conditions optima quoique le régénérateur 4 puisse fonctionner seul

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des mélanges gazeux comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène par transformation d'hydrocarbures gazeux au moyen de vapeur d'eau, consistant à augmenter la proportion du monoxyde de carbone à l'hydrogène dans le mélange gazeux en ajoutant aux constituants de la réaction assez d'anhydride carbonique pour que la teneur en ce dernier y soit plus élevée que dans le produit de réaction et qu'au moins un tiers, de préférence au moins la moitié de l'anhydride carbonique primitivement présent se retrouve dans le produit de réaction.

2° On opère en présence d'un excès de vapeur d'eau.

3° On ajoute assez d'anhydride carbonique pour qu'on obtienne un gaz où la proportion du monoxyde de carbone à l'hydrogène soit de 1 à 2 ou encore plus élevée.

4° On règle la quantité d'anhydride carbonique dans le gaz primitif de manière que, pour 100 m³ de monoxyde de carbone et d'hydrogène, le gaz final renferme 5 à 40 m³ d'anhydride carbonique et de préférence 10 à 30 m³.

5° On élimine au moins une partie de

l'anhydride carbonique des gaz de réaction et on les retourne à la transformation d'hydrocarbures gazeux tout en y ajoutant un supplément d'anhydride carbonique suffisant pour qu'il y en ait un certain excès dans les gaz primitifs.

6° On opère à des températures inférieures à 1000° C., de préférence comprises entre 700 et 900° C., en présence d'un catalyseur comprenant du nickel ou des composés du nickel déposés sur des supports réfractaires, de préférence ceux qu'on obtient en laissant durcir des pâtes aqueuses d'agents liants hydrauliques.

7° Comme hydrocarbures gazeux à transformer on emploie les gaz de sortie provenant de la synthèse d'hydrocarbures par hydrogénation du monoxyde de carbone.

8° En vue de produire un gaz destiné à la synthèse de produits commerciaux intéressants à partir du monoxyde de carbone on transforme un hydrocarbure gazeux au moyen de vapeur d'eau pour obtenir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, on régénère un gaz de sortie provenant de l'opération de synthèse en opérant conformément aux indications exposées aux paragraphes 1 à 7 dans les conditions voulues pour régler la composition aux proportions convenables du monoxyde de carbone à l'hydrogène et l'on mélange les deux gaz régénérés.

9° On transforme le gaz de sortie dans les conditions voulues pour créer des quantités de monoxyde de carbone et d'hydrogène telles qu'elles compensent les déficiences de ces constituants dans le gaz d'alimentation fourni à la synthèse.

10° A titre de produits industriels nouveaux, les mélanges gazeux obtenus par le procédé ci-dessus défini, ainsi que leurs produits de transformation.

Société dite : N. V. INTERNATIONALE
HYDROGENEERINGSOCTROOIJEN MAATSCHAPPIJ
(INTERNATIONAL HYDROGENATION
PATENTS COMPANY).

Par procuration :

BLEVAZ.

Società ditta:
S. V. International Engineering,
2, rue de Valenciennes (Liberalbank
Hydrogencarbon-Industria Company)

24 uniche

FIG. 1

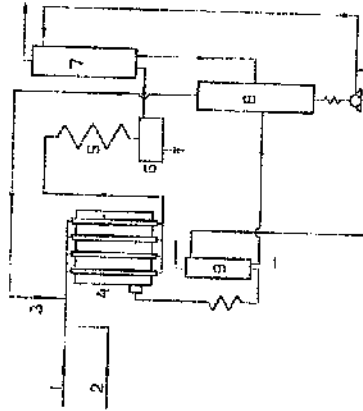


FIG. 2

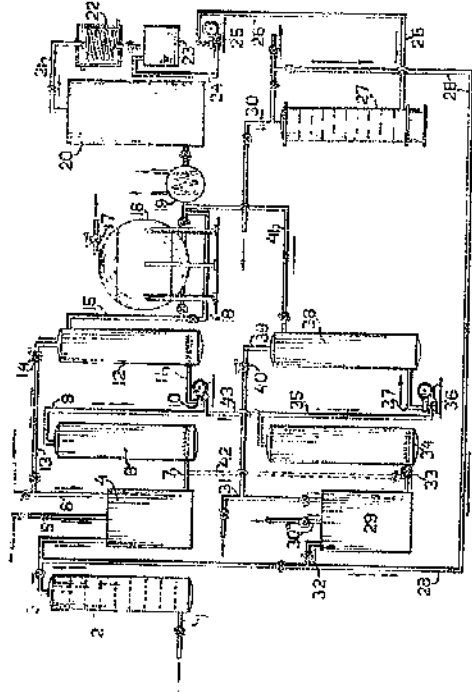
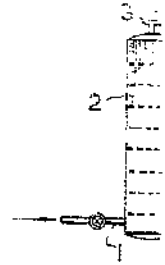
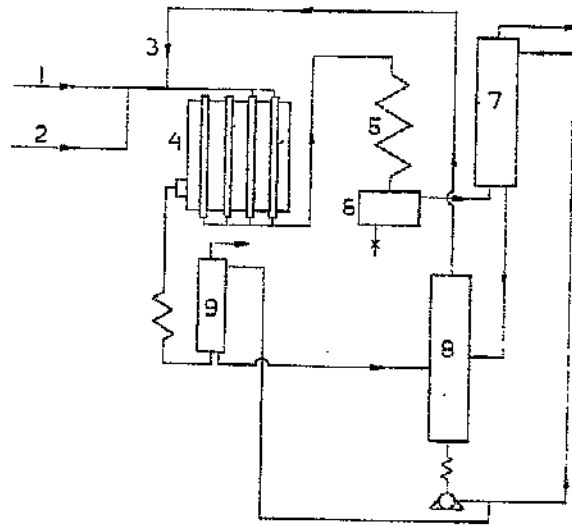


FIG. 1



6

2

FIG. 2

