



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 854.903

1736

Procédé pour produire des hydrocarbures synthétiques.

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

Demandé le 17 mai 1939, à 14^h 55^m, à Paris.

Délivré le 29 janvier 1940. — Publié le 27 avril 1940.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 mai 1938. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à un procédé pour produire des gaz à synthèse composés principalement de mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène et pour les transformer synthétiquement en hydrocarbures propres à servir de carburant, d'huile lubrifiante, d'huile Diesel, de cire de paraffine, etc.

On a déjà proposé de produire un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène (gaz à synthèse) à partir d'hydrocarbures gazeux et en particulier du gaz naturel, qui est en majeure partie du méthane. Dans la production d'un gaz à synthèse à partir d'hydrocarbures gazeux il s'est révélé coûteux de produire un mélange gazeux exempt d'azote. Le gaz naturel provenant de maintes régions productrices contient de fortes proportions d'azote, si bien que les gaz à synthèse qui en sont formés contiennent eux aussi ce constituant. On effectue avantageusement cette production en transformant les hydrocarbures présents dans le gaz naturel au moyen de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique ou de ce dernier seulement en présence de catalyseurs et à des températures supérieures à 500° C., généralement comprises entre environ 800 à 900° C. On peut également trans-

former de cette manière des hydrocarbures gazeux d'autres provenances, tels que les gaz de raffinerie, ou de cokerie, ou leurs fractions.

Si le gaz à synthèse contient des constituants inertes tels que l'azote, ou s'il se forme pendant la synthèse des quantités considérables de méthane, il n'est pas possible sans mesures spéciales de restituer à la réaction les gaz intacts provenant de la synthèse, parce que ces constituants inertes s'accumuleraient dans le cycle. C'est pourquoi il est nécessaire d'éliminer ces constituants inertes des gaz à restituer au cycle, tout au moins la proportion de ces constituants dont la présence est indésirable dans le récipient de réaction.

Or on a trouvé que dans la synthèse d'hydrocarbures à partir d'un gaz de synthèse constitué principalement par un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, mélange qu'on obtient au moins en partie par transformation d'hydrocarbures gazeux en présence d'anhydride carbonique d'appoint, il est avantageux de soumettre au moins une partie des gaz qui demeurent après la synthèse (gaz de queue) et qui renferment du monoxyde de carbone et de l'hydrogène intacts, des proportions indésirables d'azote et éventuellement d'autres constituants à une oxydation destinée à transformer le mono-

xyde de carbone en anhydride carbonique, d'extraire ce dernier et de le restituer au cycle de transformation des hydrocarbures gazeux en vue de produire le gaz à synthèse.

Les proportions de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans le gaz à synthèse peuvent varier dans de larges limites. Toutefois, la présente invention revêt un intérêt particulier pour les opérations dans lesquelles le gaz à synthèse contient plus de 30 % en volume, et avantageusement environ 50 % ou plus de monoxyde de carbone par rapport au mélange de ce dernier avec l'hydrogène.

On peut employer n'importe quel catalyseur propre à la synthèse. On obtient des résultats satisfaisants avec des mélanges de cobalt, de thorium et de terre d'infusoires, de nickel, de manganèse, d'alumine et de terre d'infusoires, ou de cobalt, de thorium, de cuivre et de terre d'infusoires, qu'on préparera par réduction de nitrates métalliques au moyen d'hydrogène. D'innombrables combinaisons de métaux précipités sur des supports inertes ou catalyseurs alliés ont donné satisfaction. On obtient également de bons résultats avec des catalyseurs dans lesquels le fer agglutiné, qu'au besoin on aura complémentaiement traité, est le constituant prédominant.

Les conditions de température et de pression sont celles qu'on emploie d'ordinaire pour la réaction de synthèse. On opérera de préférence à des températures comprises entre 170 et 420° C., et les pressions pourront être supérieures à 2 atm., par exemple comprises entre 2 et 700 atm., avantageusement entre 70 et 200 ou 300 atm. On peut aussi utiliser des pressions plus élevées ou même moins, s'abaissant jusqu'à la normale ou au-dessous.

L'opération consistant à séparer le monoxyde de carbone de l'azote suivant la présente invention en transformant le monoxyde de carbone en anhydride carbonique et scindant les gaz, opération qu'on peut effectuer par maints procédés bien connus et simples, est extrêmement désirable parce que ces deux gaz ne peuvent être séparés directement que par des procédés relativement coûteux.

Dans certains cas, par exemple lorsqu'on

n'effectue la synthèse que dans une mesure limitée, on a constaté qu'il y a intérêt à restituer directement à la synthèse les gaz de queue provenant de l'opération de synthèse. Il peut également être désirable de renvoyer les gaz de queue renfermant des hydrocarbures gazeux, ce qui pratiquement est toujours le cas, au convertisseur servant à produire le gaz à synthèse. Afin d'empêcher l'accumulation de gaz inertes dans ces cycles on peut, suivant la présente invention, soutirer une partie des gaz de retour, transformer par oxydation en anhydride carbonique le monoxyde de carbone qu'ils renferment, éliminer l'azote et ramener l'anhydride carbonique à l'étape de production du gaz à synthèse. Cette façon de procéder empêche l'azote inerte de s'accumuler au delà d'une certaine limite dans le courant de retour puisqu'une partie de ce courant est dérivée et débarrassée de l'azote.

Au lieu que le gaz à synthèse soit en totalité produit à partir d'hydrocarbures gazeux on peut, si on le désire, en engendrer une partie par gazéification de combustibles solides.

Le dessin ci-joint représente schématiquement une forme d'appareil propre à la mise en œuvre du procédé suivant la présente invention et est donné à titre d'exemple, mais il va sans dire que celle-ci n'est en aucune façon limitée à la technique et l'appareil décrits.

Par une conduite 2 passe, provenant d'une source convenable telle qu'un réservoir 1, du méthane qu'une pompe 3 refoule par la conduite 4 dans un convertisseur 5 contenant un catalyseur disposé en lits, ou bien un ouvrage en échiquier fait de terre suite catalytique disposé à l'intérieur du réservoir. Avant son introduction dans l'appareil le gaz sera de préférence désulfuré par un procédé convenable quelconque bien connu dans la technique. Les composés organiques du soufre peuvent être éliminés ou transformés par un procédé catalytique. Un procédé classique pour éliminer l'hydrogène sulfuré est celui par lequel on met le gaz en présence de triéthanol-amine. D'autres procédés de caractère analogue utilisent du phénolate de sodium, du diamino-isopropanol; des sels métalliques alcalins d'amine

acides, etc. On peut si l'on veut utiliser de la soude caustique, ou recourir à des combinaisons du procédé ci-dessus avec l'emploi de la soude caustique pour abaisser à environ 0,2 mgr. par m³ la teneur en soufre du méthane. Cette élimination du soufre est désirable afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur.

A la charge de méthane on ajoute de l'anhydride carbonique amené par la conduite 6 commandée par la vanne 7. Dans le convertisseur 5 le mélange de méthane et d'anhydride carbonique est porté à une température suffisamment élevée pour que le mélange soit transformé en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène sensiblement dans le rapport de 1 : 1. La réaction qui se produit dans régénérateur est la suivante :

20 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + X \text{ cal.} \rightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
 Cette réaction se produit au voisinage de 1.110° C. en présence d'un catalyseur constitué par du nickel déposé sur de l'argile à forte teneur en alumine, telle que la terre réfractaire ou le corindon artificiel dit « alundum ».

On peut modifier le rapport du monoxyde de carbone à l'hydrogène par adjonction de vapeur d'eau amenée par la conduite 8.

30 Cette conversion destinée à produire le gaz à synthèse peut avantageusement s'effectuer par le procédé décrit au brevet déposé en France le 31 octobre 1938, sous le n° Prov. 437.197, pour : « Perfectionnements à la production de mélanges gazeux contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène et propres à la synthèse de produits intéressants », mais la présente invention ne se limite pas aux proportions d'anhydride carbonique qui y sont indiquées.

40 A sa sortie du convertisseur 5 le mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène est amené par la conduite 9 à une chambre de synthèse 10 qui contient un catalyseur de l'espèce précédemment indiquée. Pour obtenir une réaction convenable on peut maintenir dans cette chambre une température quelque peu supérieure à 200° C. En vue d'obtenir et de régir les températures dans la chambre de synthèse un refroidisseur 11 est disposé dans la conduite 9. On alimente ce refroidisseur d'un fluide réfrigérant dé-

rivé soit des produits de l'installation soit d'une source étrangère. L'anhydride carbonique restitué dont il sera question par la suite constituerait un fluide convenable pour contribuer à diminuer la température de ce mélange gazeux à synthèse. Après la réaction des produits sont évacués de la chambre par la conduite 12 et se rendent de là au condenseur 13 puis, par la conduite 14, au séparateur 15. Ce dernier est pourvu d'une conduite de soutirage de liquide 16 commandée par la vanne 17 et d'une conduite supérieure 18 servant à évacuer les gaz qui n'ont pas réagi.

Ceux-ci sont principalement du monoxyde de carbone et de l'azote, ce dernier étant inerte dans le réseau. Des moyens sont prévus, sous forme d'une conduite 19 commandée par la vanne 20, pour que des proportions appropriées de ce gaz puissent être restituées au cycle dans le convertisseur en même temps que la charge de méthane. Quant au gaz qui, provenant du séparateur, n'est pas restitué au cycle, on l'envoie par un réglage convenable de la vanne 21 comprise dans la conduite 18 dans un préchauffeur 22 où il est porté à une température de l'ordre de 550 à 850° C. Après chauffage le gaz est envoyé par la conduite 23 dans un oxydateur 24 où le monoxyde de carbone présent dans le gaz est transformé en anhydride carbonique. L'étage d'oxydation comprend un réservoir ou récipient partiellement garni d'un lit poreux d'un oxyde métallique, par exemple de ferrite ou d'oxyde de fer, schématiquement représenté. Il peut y avoir oxydation non seulement du monoxyde de carbone mais aussi d'hydrocarbures éventuellement présents dans le gaz, avec formation d'anhydride carbonique et d'eau.

Cet étage d'oxydation peut être compris dans le réseau sous forme de chambres alternes, afin que l'une d'elles puisse être coupée du réseau en vue de sa régénération pendant que l'autre est en service. A l'effet de régénérer l'oxyde de fer on introduit par la conduite 24a, dans des conditions convenables de température et de pression, de la vapeur d'eau qu'on évacue par la conduite 24b. La transformation de l'oxyde de fer en fer métallique ou en oxyde inférieur

a lieu pendant la transformation du monoxyde de carbone en anhydride carbonique. et la régénération au moyen de vapeur d'eau retransforme le fer métallique ou l'oxyde inférieur en un oxyde qui peut être supérieur en même temps que se produit un dégagement d'hydrogène.

Après qu'il a traversé la chambre d'oxydation le mélange d'anhydride carbonique et d'azote issu du convertisseur 24 est conduit par le refroidisseur 38 et introduit par la conduite 25 dans la tour 26. Il traverse celle-ci à contre-sens d'une substance absorbante liquide sélectivement avide d'anhydride carbonique et apte à éliminer celui-ci du mélange. Cet agent absorbant liquide est introduit dans la tour par la conduite 27 et s'écoule vers le bas à contre-sens des gaz ascendants, pour en ressortir de sa partie inférieure en même temps que l'anhydride carbonique absorbé par la conduite 28. On le porte à une température supérieure dans un réchauffeur 29 au sortir duquel il est amené par la conduite 30 dans la tour de réexpulsion 31. Il y est débarrassé de l'anhydride carbonique qu'on évacue par la conduite supérieure 32 d'où un compresseur ou ventilateur non figuré le renvoie au convertisseur 5. Quant au liquide absorbant, on le soutire du bas de la tour 31 par la conduite 33 commandée par la vanne 34 et, après abaissement de sa température dans le refroidisseur 35, il est ramené par la conduite 27 au sommet de la tour d'absorption 26. Le cycle d'absorption et de régénération est de ceux qui sont classiques dans la technique.

Une autre façon d'opérer consiste à brûler au moyen d'air le gaz de queue recueilli à la suite de la synthèse de manière à produire de la chaleur pour la génération du gaz à synthèse. Le gaz carbonique est extrait par absorption du gaz de combustion et renvoyé à l'étape de production du gaz à synthèse.

Une réalisation préférée du procédé consiste à ramener à l'étape de synthèse, par la conduite 36 commandée par la vanne 37, une portion prépondérante du gaz de queue issu de l'étape de synthèse.

L'élimination de l'anhydride carbonique dans la tour 26 s'effectue par des procédés

bien connus dans la technique, comme par l'emploi de la monéthanolamine en solution aqueuse titrant 15 à 30 %. 55

Il va sans dire que la présente invention ne se limite pas aux détails particuliers représentés et décrits.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire synthétiquement des hydrocarbures à partir d'un gaz à synthèse mixte composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène, mélange qu'on obtient en transformant des hydrocarbures gazeux en présence d'un complément d'anhydride carbonique, consistant à soumettre au moins une partie des gaz subsistant après la synthèse (gaz de queue), qui contiennent du monoxyde de carbone et de l'hydrogène demeurés intacts, de l'azote et éventuellement d'autres constituants, à une oxydation destinée à transformer le monoxyde de carbone en anhydride carbonique, à extraire ce dernier et à le restituer au cycle à l'étape de transformation des hydrocarbures gazeux destinés à former le gaz à synthèse; 60 65 70 75

2° On restitue une partie des gaz de queue à la synthèse et l'on soumet l'autre aux opérations d'oxydation et autres envisagées au paragraphe précédent; 80

3° On restitue une partie des gaz de queue à l'étape de transformation des hydrocarbures gazeux destinée à produire le gaz à synthèse, le restant étant soumis aux opérations d'oxydation et autres envisagées au paragraphe 1°; 85

4° La transformation du monoxyde de carbone en anhydride carbonique par oxydation s'effectue à l'aide d'un oxyde métallique; 90

5° Comme oxyde métallique on emploie un oxyde de fer;

6° On transforme par oxydation en anhydride carbonique et eau non seulement le monoxyde de carbone mais aussi des hydrocarbures présents dans les gaz de queue; 95

7° Installation pour produire des mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène, et des hydrocarbures à partir de ces mélanges, comprenant un convertisseur pour transformer des hydrocarbures gazeux en monoxyde de carbone et hydrogène au moyen 100

d'un supplément d'anhydride carbonique, une chambre de catalyse pour transformer ledit mélange gazeux en hydrocarbures, un condenseur et un séparateur pour recueillir les hydrocarbures liquides obtenus, un dispositif pour ramener les gaz intacts au convertisseur et à la chambre de catalyse, un dispositif pour transformer par oxydation en anhydride carbonique le monoxyde de carbone présent dans les gaz intacts, un dispositif pour extraire cet anhydride carbonique et un dispositif pour ramener l'an-

hydride carbonique au convertisseur affecté à la production du gaz à synthèse;

8° A titre de produits industriels nouveaux, les hydrocarbures obtenus par le procédé ci-dessus défini.

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

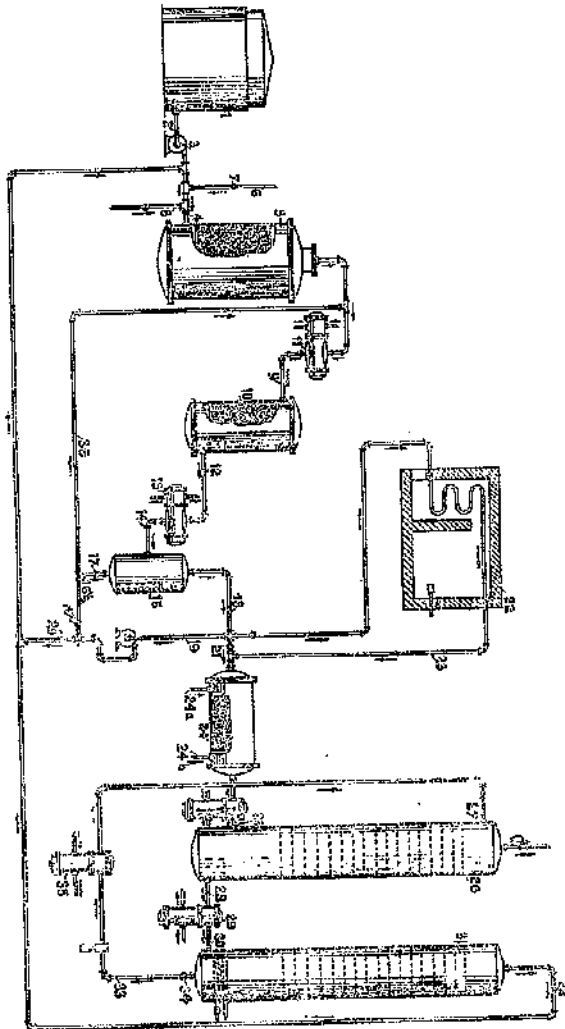
Par procuration :

Buñer.

№ 204.983

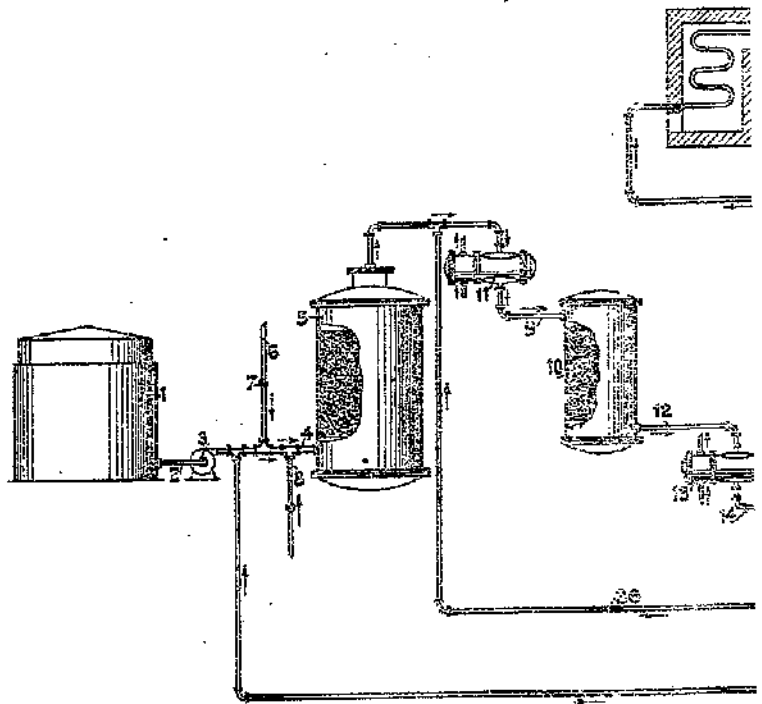
Специе дѣла:
И. В. Экзавириониде Елѣктрогенераторъ
Электронна Машина (Елѣктрогенераторъ)
(International Hydrogenation
Patent Company)

21. outlype



N° 854.908

Société
M. V. Internationale
Océanien Ma
(International E
Patents Co



Société dite :
N.V. Internationale Hydrogeneerings-
Oetooien Maatschappij
(International Hydrogenation
Patents Company)

21. unique

