



BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 854.962

1733

Procédé pour produire des carburants pour moteurs.

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

Demandé le 19 mai 1938, à 14^h 54^m, à Paris.

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

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 20 mai 1938. — Déclaration du déposant.)

La présente invention se rapporte à la production d'intéressants carburants à partir de matières carbonifères de moindre valeur, et plus particulièrement à un procédé perfectionné pour la production synthétique de carburants pour moteurs à combustion interne.

En référence au dessin annexé, 1 désigne une conduite par laquelle on amène un hydrocarbure gazeux. Ce peut être du gaz naturel, un gaz de pétrole, un gaz de craquage, du gaz de houille, etc. On le soumet tout d'abord à une désulfuration indiquée dans son ensemble en 2. Le procédé particulier employé devra être adapté à la matière première traitée, et l'on peut choisir parmi de nombreux procédés connus permettant d'éliminer le soufre organique et l'hydrogène sulfuré. On peut par exemple faire passer le gaz sur du sulfure ferreux et l'arroser ensuite au moyen d'un liquide apte à absorber l'hydrogène sulfuré. Le gaz épuré se rend ensuite par une conduite 3 à un convertisseur 4 dans lequel l'hydrocarbure gazeux est amené à réagir avec de la vapeur qui arrive par la conduite 5. La réaction s'effectue à une température supérieure à environ 650° C. et on la favorise au moyen de catalyseurs contenant du nickel ou du cobalt. On peut préparer des

catalyseurs convenables en absorbant des sels de nickel ou de cobalt au moyen de substances telles que les nitrates de magnésium ou d'aluminium ou la bauxite puis en réduisant le sel à l'état métallique par application de chaleur. L'opération de conversion a pour effet de décomposer l'hydrocarbure et de donner naissance à un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et d'anhydride carbonique, la proportion de ce dernier étant diminuée par une élévation de la température et une diminution de la proportion de vapeur en excès.

Le gaz converti est ensuite traité à l'effet d'en éliminer l'anhydride carbonique, et l'on peut recourir pour cela à n'importe quel procédé connu, par exemple en refroidissant le gaz et l'arrosant au moyen de liquides aptes à éliminer par dissolution l'anhydride carbonique du mélange gazeux. Comme agents d'arrosage on peut citer par exemple le carbonate de sodium, la triéthanolamine, l'amino-propanol, etc. Ainsi que le montre le dessin, le gaz traverse la tour 6 où il est arrosé par le liquide absorbant amené par la conduite 7, liquide qui absorbe l'anhydride carbonique en traversant la tour 6 du bas de laquelle il est évacué par la conduite 8. Une pompe 9 refoule le liquide vers une tour de réexpulsion 10

Prix du fascicule : 10 francs.

qu'on peut soit chauffer indirectement ou bien par adjonction directe de vapeur d'eau de manière à réexpulser l'anhydride carbonique absorbé et à régénérer le liquide d'arrosage qui est ramené à la tour 6 par la conduite 11.

L'anhydride carbonique ainsi récupéré peut avantageusement être recueilli dans une conduite 12a et envoyé dans la conduite 3, en même temps qu'un complément éventuellement nécessaire amené par la conduite 12b, de manière qu'il pénètre dans le convertisseur 4 en même temps que l'hydrocarbure gazeux et la vapeur d'eau. L'objet de cette adjonction au gaz soumis à la conversion est d'établir entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène un rapport plus favorable que celui qu'on obtient en employant exclusivement l'hydrocarbure gazeux et la vapeur d'eau. Lorsqu'on emploie uniquement de la vapeur d'eau avec des gaz composés principalement de méthane le rapport entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène est voisin de 1 à 4, et il est préférable d'ajouter une quantité d'anhydride carbonique suffisante pour abaisser ce rapport à environ 1 : 2.

Le gaz à synthèse est ensuite évacué de la tour de lavage 6 par la conduite 12, et une pompe 13 le comprime en vue de son utilisation dans l'étape suivante. On conçoit que le procédé décrit ci-dessus est particulièrement applicable à l'emploi d'un hydrocarbure gazeux mais, si l'on n'en dispose pas, on peut employer d'autres matières carbonifères, par exemple du charbon ou du coke, qu'on peut transformer au moyen de vapeur d'eau ou d'un mélange de vapeur et d'anhydride carbonique pour produire le mélange désiré de monoxyde de carbone et d'hydrogène en employant l'installation utilisée pour la production du gaz à l'eau. Il est désirable de régler le dosage des gaz de manière qu'il se rapproche du rapport de 1 : 2 entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène, bien qu'on puisse aussi employer d'autres proportions. Lorsqu'on dispose à la fois de charbon et d'hydrocarbures gazeux on peut commodément régler les proportions en convertissant l'un et l'autre séparément au moyen uniquement de vapeur d'eau et mélangeant dans les pro-

portions convenables le gaz converti.

Quel que soit le procédé par lequel on produit les gaz à synthèse et dans la mesure où la synthèse doit s'effectuer sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, on les comprime ensuite, ainsi qu'il a été dit ci-dessus, à la pression désirée et on les chauffe, par exemple dans l'échangeur de chaleur 14 et le préchauffeur 15, avant de les introduire dans le convertisseur 16 qui est établi pour supporter la pression imposée à des températures s'élevant jusqu'à environ 360° C. La température de régime du convertisseur est en général comprise entre 150 et 343° C., et l'on peut employer des pressions variant de la normale à 50 atm. ou plus, par exemple 100 ou 200 atm. Ce convertisseur contient des agents catalytiques constitués principalement par des métaux du huitième groupe du système périodique comme le nickel, le cobalt, mais surtout le fer, ces substances étant en particulier mélangées avec des alcalis comme des composés du sodium ou du potassium.

Les gaz de réaction provenant du convertisseur 16 sont refroidis de manière à permettre la condensation des substances liquéfiables produites dans la réaction, et ce condensat est recueilli dans un tambour de séparation 17. Les gaz non transformés sont évacués par la conduite 18. Il est préférable d'opérer dans des conditions de vitesse d'écoulement et autres, classiques dans la technique, telles qu'on obtienne dans le convertisseur 16 un taux de transformation de 40 à 60 %. Ces conditions spécifiques varient quelque peu suivant les catalyseurs, mais elles sont généralement connues et faciles à déterminer.

Le gaz restant est ensuite conduit à travers un second préchauffeur 19, un second convertisseur 20 et un séparateur 21 de manière à terminer sensiblement la transformation des gaz à synthèse. Cette dernière partie de l'installation est sensiblement identique au préchauffeur, au convertisseur et au séparateur précédemment décrits. Les conditions de température et de pression sont également les mêmes. Le produit liquide est soutiré et les gaz contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène non transformés ainsi que des hydrocarbures

gazeux sont isolés du liquide et évacués par une conduite 22. On peut ramener ces gaz au convertisseur 4 ou bien au préchauffeur 15 ou 19. Les conduites, vannes et raccords correspondant à ces diverses variantes ne sont pas figurées sur le dessin afin de ne pas le charger, mais l'opération se conçoit facilement.

Le produit liquide est soutiré des séparateurs 17 et 21, et l'on peut le mélanger et l'amener dans la cornue verticale 23. Les produits obtenus dans chacune des étapes de la synthèse sont sensiblement les mêmes et se composent de fractions volatiles bouillant aux températures inférieures à environ 200° C. et de fractions bouillant aux températures supérieures. Si on le désire, le distillat léger bouillant aux températures inférieures à 200° C. peut être évacué par le haut et recueilli dans la chambre collectrice 24, le gaz étant évacué par 25 et le liquide soutiré par 25a. Le résidu est ensuite amené par une conduite 26 et une pompe 27 aux opérations subséquentes du présent procédé.

Si l'on veut, cependant, on peut s'abstenir de séparer les fractions légères et lourdes, auquel cas on peut soutirer la totalité du produit liquide des tambours 17 et 21 et l'amener par une conduite de dérivation 28 directement dans la conduite 26 et la pompe 26a sans utiliser la cornue verticale 23.

La nature du produit liquide formé dans les chambres de conversion 16 et 20 varie quelque peu suivant les conditions opératoires. Si la pression est peu élevée, c'est-à-dire inférieure à environ 5 atm., le produit est principalement à caractère d'hydrocarbure, et la quantité de fractions volatiles l'emporte sur celle des fractions peu volatiles. Il est préférable d'opérer suivant le présent procédé sous une pression supérieure, par exemple de 10 à 50 atm., et dans ce cas le produit renferme une quantité prépondérante de fractions bouillant aux températures supérieures à 200° C. On a constaté également que le produit obtenu de cette manière renferme des composés oxygénés qui, s'ils ne conviennent pas tels quels comme carburants, sont en revanche admirablement propres à servir dans les étapes suivantes du présent procédé. La production de ces substances peu volatiles contenant de l'oxygène

est également favorisée par l'emploi d'une température comprise dans la zone supérieure de celles qu'on a précédemment indiquées, de préférence entre 246 et 346° C., et d'un catalyseur contenant du fer plutôt que du nickel ou du cobalt, ainsi que de pressions comprises entre 10 et 50 atm.

Le produit de l'étape de synthèse, ou si l'on veut seule sa fraction relativement lourde, est introduit dans un préchauffeur 27 et amené de là dans de multiples chambres de réaction dont deux seulement sont figurées en 28 et 29. Ces chambres sont garnies de catalyseur (décrit un peu plus loin) et disposées de façon telle qu'on puisse faire passer la matière préchauffée à travers l'une des chambres, 28 par exemple, tandis que le catalyseur présent dans l'autre chambre 29 subit une régénération ainsi qu'il va être dit. La matière qui traverse la chambre 28 est par exemple refroidie en 32 et ensuite fractionnée dans une tour 33, celle qui est insuffisamment dédoublée étant ramenée par une conduite 34 et une pompe 35 à un préchauffeur 37. Par la conduite 36 affectée aux vapeurs on recueille un distillat contenant des hydrocarbures bouillant dans la zone des essences, distillat qu'on refroidit et qu'on rassemble dans un tambour 37 d'où le gaz est évacué isolément par la conduite 38. Le distillat final est soutiré du tambour par la conduite 39 et le gaz peut être ramené au convertisseur 4 en même temps que les gaz provenant des conduites 22 et 25. Pendant que la transformation s'effectue dans la chambre 28 ainsi qu'il vient d'être expliqué on fait passer des gaz régénérateurs à travers la chambre 29 qui contient du catalyseur épuisé.

Du catalyseur employé dans les chambres de conversion 28 et 29 on peut dire généralement qu'il est de nature siliceuse. On peut obtenir des catalyseurs efficaces à partir de l'argile active du Japon, ou argile acide comme on la désigne parfois, par exemple des espèces d'argile qui proviennent des districts de Kembara ou d'Odo. Il est nécessaire de déshydrater cette argile par chauffage à une température élevée, mais il est préférable de ne pas dépasser une température de 650° C., car au delà de cette limite la chaleur produit une détérioration perma-

nente de l'argile. On peut préparer un autre catalyseur convenable en traitant des argiles naturelles, telles que des bentonites, des montmorillonites, etc., au moyen d'un acide minéral comme l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. De telles matières se vendent sous maintes appellations commerciales et s'emploient beaucoup pour décolorer les huiles lubrifiantes. D'autres catalyseurs encore peuvent se préparer synthétiquement par précipitation de la silice sous forme de gel. La matière est ensuite déshydratée par la chaleur. On peut employer la silice seule ou la mélanger ou la préparer par précipitation simultanée avec d'autres gels, particulièrement d'alumine.

Les catalyseurs susindiqués, considérés par leur ensemble comme des catalyseurs siliceux actifs, peuvent s'employer seuls, mais on peut aussi les activer complétement par adjonction d'autres ingrédients, particulièrement d'oxydes métalliques tels que les oxydes du nickel ou du cobalt, les oxydes de manganèse, ou des oxydes des cinquième et sixième groupes. L'étape de transformation s'effectue à une température de décomposition, par exemple d'environ 370 à 480° C. ou même 510° C. et de préférence sous pression peu élevée, par exemple variant depuis la normale jusqu'à environ 5 atm. On peut opérer si l'on veut en présence d'hydrogène. La vitesse d'écoulement peut varier considérablement suivant le catalyseur particulier ainsi que la température et les autres conditions. La durée de la période opératoire dépend, elle aussi, de la nature de l'huile et des conditions de l'opération, mais elle est ordinairement de 2 à 4 heures, ou plus ou moins, avant qu'une régénération s'impose, ce que révèle la diminution graduelle du taux de transformation. On a trouvé qu'il est désirable de ne pas laisser l'activité diminuer exagérément avant la régénération, parce que celle-ci exige alors un trop long temps. On emploiera pour cela de préférence de l'air dilué au moyen de vapeur d'eau ou d'autres gaz, et l'on opérera en faisant passer le gaz à travers le catalyseur à une température pouvant atteindre environ 540 à 650° C., température qui permet d'éliminer

le carbone par combustion sans détériorer le catalyseur. Lorsque le catalyseur présent dans la chambre de conversion 28 a perdu son activité on peut faire passer la matière à transformer par la chambre 29 maintenant prête à servir, et l'on peut faire passer les gaz régénérants par la chambre 28. De cette manière il y a en permanence une chambre en service pendant que l'autre est en voie de régénération.

Le présent procédé est particulièrement avantageux à cause du rendement élevé en produits obtenus et de leur excellente qualité. L'essence obtenue directement par réaction d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène est de qualité médiocre, notamment sous le rapport de l'indétonance, et le présent procédé offre un grand avantage de ce point de vue car il permet d'obtenir une proportion relativement faible d'essence dans l'étape initiale de la synthèse en même temps qu'une quantité prépondérante de produits moins volatils. Ces derniers sont transformés en essence dans l'étape subséquente et les produits secondaires se révèlent d'une qualité supérieure quant à leurs propriétés de stabilité et d'indétonance. Bien que dans le procédé suivant la présente invention il ne soit pas essentiel de produire une substance intermédiaire renfermant de l'oxygène, il est cependant préférable d'opérer dans de telles conditions parce qu'une telle substance offre un avantage marqué dans les étapes subséquentes du procédé au cours desquelles les produits peu volatils sont transformés en essence en même temps qu'ils sont désoxygénés. Il est à remarquer que la transformation avec désoxygénation simultanée modifie dans un sens favorable les propriétés d'indétonance du produit.

Les exemples suivants mettront mieux en lumière la nature du présent procédé et sa supériorité sur celui qu'on connaissait antérieurement.

Exemple 1. — Transformer de la manière habituelle en opérant au moyen d'un catalyseur au nickel sous une pression de 2 à 3 atm. et à une température de 177° C. un mélange d'une partie de monoxyde de carbone et de 2 parties d'hydrogène. Le produit obtenu renferme environ 50 à 60 %

d'essence et 40 à 50 % de liquide moins volatil suivant le mode de fractionnement et le type d'essence recueilli. Cette essence est exceptionnellement légère et présente les caractéristiques suivantes :

- Densité A. P. L., 71,6°;
- % à 70° C., 28,0 %;
- % à 100° C., 53,0 %;
- % à 175° C., 71,0 %;

10 Point d'ébullition final, 191° C.

L'indice d'octane du produit pur est de 57 et l'analyse donne comme indice de brome 71. Ce produit est essentiellement un mélange d'hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques.

15 La fraction gas-oil du produit a une densité A. P. L. de 51,8°, un point d'aniline de 153° C.; 50 % bouillent aux températures à 265° C. et son point d'ébullition final est de 393° C. Transformer ce gas-oil à une température de 465° C. en employant une vitesse d'écoulement de 0,55 vol. d'huile par volume de catalyseur et par heure. Le catalyseur employé est une argile du type montmorillonite traitée par un acide. Le rendement en essence obtenu de cette manière est de 41,4 %, et il subsiste 49 % du gas-oil qu'on peut transformer dans une opération subséquente. L'essence a les caractéristiques suivantes :

- Densité A. P. L., 56,8°;
- Poids spécifique, 0,7535;
- % à 70° C., 20 %;
- % à 100° C., 39 %;
- % à 125° C., 50 %;
- Point d'ébullition final, 210° C.

40 Il est à remarquer que ce produit a une meilleure courbe d'ébullition que l'essence obtenue directement dans l'étape antérieure et que son indice d'octane à l'état pur est de 74,2.

45 *Exemple 2.* — Pour cette seconde expérience on modifie les conditions opératoires de la manière suivante :

La pression est portée à environ 20 atm., la température à 315-330° C. et l'on substitue un catalyseur à base de fer au catalyseur à base de nickel antérieurement utilisé. Le rendement en huile obtenu dans cette étape de transformation est sensiblement le même que celui qu'on a obtenu suivant l'exemple précédent, mais on remarque que la proportion d'essence obtenue est réduite à 40 % et la proportion de gas-oil portée en revanche à environ 60 %. Un examen révèle également que le gas-oil renferme un mélange de composés oxygénés de constitution inconnue, et cela à raison d'environ 2,5 %, et n'est pas stable tel quel.

On soumet au craquage cette fraction gas-oil dans les mêmes conditions que suivant le précédent exemple et les rendements obtenus sont sensiblement les mêmes. Le produit distillé ou essence est absolument exempt de composés oxygénés et présente un meilleur indice d'octane.

L'invention ne se limite pas à une théorie quelconque relative à l'opération ou aux réactions chimiques qu'on suppose s'être déroulées, non plus qu'à des conditions ou à des catalyseurs quelconques.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire des carburants pour moteurs, consistant à produire une substance organique liquide par réaction directe du monoxyde de carbone avec l'hydrogène puis à traiter le liquide à température de décomposition en présence d'un catalyseur siliceux actif;

2° A titre de produits industriels nouveaux, les carburants obtenus par le procédé ci-dessus défini.

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

Par procuration :

Blézet.

N° 254.962

Société d'ine :

Pl. unique

N. V. Internationale Hydrogenerings-
Ondroeten Maatschappij
(International Hydrogenation
Patent Company)

