

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 865.262



3939

Procédé et appareil pour la fabrication synthétique d'hydrocarbures, d'alcools et de formaldéhyde.

MM. Keith WILLIAMS, Philip PRING & Thomas-Andrew LAWRIE résidant en Australie.

Demandé le 27 avril 1940, à 13^h 50^m, à Paris.

Délivré le 17 février 1941. — Publié le 17 mai 1941.

(Demande de brevet déposée en Australie les 29 avril 1939. — Déclaration du déposant.)

L'invention se rapporte à un procédé et un appareil pour la fabrication synthétique d'alcool méthylique (méthanol $\text{OH}^{\circ}\text{OH}$) et d'alcools supérieurs, et des mélanges com-
5 bustibles à base d'hydrocarbures et d'alcools, et à la préparation synthétique de formaldéhyde à partir des matières carbonacées, par exemple du charbon, du bois, du schiste, du caoutchouc ou du coton.

En se référant aux dessins annexés :

10 La fig. 1 montre une vue schématique de l'appareil formant partie de l'invention;

15 La fig. 2 est une coupe verticale d'un petit appareil de catalyse et d'élimination de poisons de catalyseur indiqué en 33 sur la fig. 1;

Le fig. 3 est une coupe à plus grande échelle d'un bras de l'appareil montré sur la fig. 2;

20 La fig. 4 est une coupe verticale du grand appareil de catalyse indiqué en 36 sur la fig. 1.

Les fig. 5 et 6 sont une coupe verticale et une coupe horizontale de la chambre de catalyse indiquée en 44 sur la fig. 1.

25 La matière carbonacée est tout d'abord chargée dans une cornue 11 où elle est soumise à une distillation destructive. Les vapeurs passent par un réfrigérant 12 dans
30 lequel tous les produits condensables sont

éliminés tandis que le gaz incondensable passe par un laveur 13 dans le premier gazomètre 14. Les produits de condensation sont rassemblés en 16, puis fractionnés, et soumis à un traitement ultérieur pour obte- 35 nir les nombreux produits résultant de la distillation destructive. La chaleur exigée pour cette distillation est fournie par le gaz provenant d'un générateur de gaz 15. Ce générateur de gaz alimente en gaz, par l'in- 40 termédiaire d'un épurateur 17, le premier gazomètre qui fournit la force et la chaleur exigées pour toute l'installation.

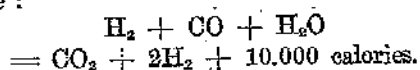
Le résidu carbonacé venant de la cornue est chargé dans un générateur de gaz à l'eau 45 18. Ce générateur est chauffé de l'extérieur et produit de façon continue du gaz à l'eau contenant toute proportion désirée d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Cette propor- 50 tion est déterminée par le réglage de la température à laquelle est maintenu le générateur au moyen de la chaleur externe produite par le gaz du gazomètre 14. Les gaz chauds passent de la zone de chauffage dans une chaudière à récupération de chaleur 19, 55 où ils sont employés pour produire de la vapeur en vue d'alimenter le générateur de gaz à l'eau 18 et toutes autres parties de l'installation nécessitant de la vapeur. Les gaz chauds venant du four de distillation 60

Prix du fascicule : 10 francs.

destructive passent également dans cette chaudière à récupération de chaleur et employés dans le même but. Si on le désire, un générateur intermittent de gaz à l'eau, d'un type quelconque, peut être utilisé dans cette installation.

Le gaz à l'eau passe du générateur 18 dans un laveur de gaz 20 et un épurateur 21 dans un deuxième gazomètre 22. Dans ce mélange de gaz, l'oxyde de carbone et l'hydrogène se trouvent dans le rapport 1:1.

Une partie du gaz provenant du deuxième gazomètre est employée pour la production d'hydrogène. Cet hydrogène est produit en prenant du gaz du deuxième gazomètre 22, en le mélangeant avec la vapeur provenant de la chaudière de récupération de chaleur 19, et en faisant passer le mélange sur un catalyseur maintenu à une température de 450°-600° C. Dans la chambre de catalyse 23, la réaction suivante s'effectue :



La chambre de catalyse 23 à laquelle est relié un échangeur de chaleur 40 est maintenue à la température nécessaire par la chaleur exothermique de la réaction, après avoir été tout d'abord portée à la température de réaction par une combustion préalable d'une partie du gaz à l'eau.

Les gaz provenant de la chambre de catalyse sont alors passés par un laveur de gaz 25 dans lequel l'acide carbonique formé est retiré, puis par un épurateur de gaz 26, dans un troisième gazomètre 27. Le gaz, dans ce dernier appareil, a approximativement la composition suivante : hydrogène 98 % ; oxyde de carbone 2 %.

Le reste de gaz à l'eau provenant du deuxième gazomètre 22 est passé directement dans un quatrième gazomètre 28. L'hydrogène est alors introduit dans le quatrième gazomètre, venant du troisième gazomètre, en quantité telle qu'il est nécessaire pour élever la proportion de H₂:CO du rapport 1:1 au rapport 4:1; ou pour l'amener à toute autre proportion désirée. Quand l'installation est mise en marche, au début, l'hydrogène est ajouté en quantité telle que le rapport de H₂:CO est de 3-5:1. Lorsque ceci est obtenu, le rapport d'hydrogène et

d'oxyde de carbone dans le quatrième gazomètre 28 est maintenu à 2:1. L'hydrogène en excès produit au début de la mise en marche de l'installation reste dans le système à pression et est utilisé pour conduire la chaleur de la masse du catalyseur et maintenir une température uniforme dans la chambre de catalyse.

Du quatrième gazomètre, les gaz mélangés dans les proportions désirées, suivant le produit final recherché, passent vers un compresseur 29 où ils sont comprimés jusqu'à 250 atmosphères. Cette pression varie suivant la nature du produit recherché, par exemple, pour la synthèse du méthanol, la pression serait de 200 atmosphères, pour la synthèse d'hydrocarbures légers (jusqu'à l'octane, par exemple), la pression serait environ de 18 atmosphères, pour les dérivés hydroxylés elle irait jusqu'à 150 atmosphères. Du compresseur, les gaz mélangés passent dans un réservoir à haute pression 30. De ce réservoir, les gaz passent à travers un compteur de débit 31, et une pompe de circulation 32, et par un petit catalyseur, ou par une batterie 33 de petites chambres de catalyse. Ces chambres sont maintenues à une température de 275°-400° C. par la chaleur exothermique produite dans la réaction. Dans ces petites chambres, les poisons de catalyseur sont éliminés. Ces chambres seront décrites ci-après. De là, les gaz et les vapeurs passent à travers un condenseur à pression 34 et un séparateur 35, puis par une, ou une batterie de grandes chambres de catalyse 36, et ensuite par un échangeur de chaleur 39. Ces chambres de catalyse sont maintenues à une température de 250°-450° C. On fait circuler les gaz, au besoin plusieurs fois, sur la masse de catalyse dans les chambres, puis ils passent encore sous pression à travers un condenseur à pression 37 d'où les produits contenant des hydrocarbures liquides ou des dérivés hydroxylés sont amenés dans un récepteur 38, puis passés vers une décharge 41. Les gaz non transformés retournent alors par le tuyau 46 et on les fait circuler à nouveau sur la masse de catalyse. Si on le désire, l'installation complète peut être actionnée sous pression depuis le générateur de gaz à l'eau jusqu'au compresseur final.

Les conditions électriques (auxquelles on se réfèrera plus loin) prévalant dans les chambres 36 rendent les gaz chimiquement actifs par ionisation, la catalyse étant utilisée pour faire varier la réaction dans la direction désirée. Cette influence électrique détermine également la vitesse à laquelle s'effectuent les réactions. Les vitesses volumétriques employées dans cette partie du procédé vont de 50.000 à 100.000. Pour la production de la formaldéhyde, le méthanol est soumis à la synthèse et passé au récepteur 38; de là, il passe dans le réservoir 42, où il est maintenu à une température d'environ 50° C., au moyen d'un serpentin. Dans ce méthanol passe un courant d'air comprimé venant du compresseur 43, en quantité voulue pour assurer le maintien de la chambre 44 à une température de 450° C. environ, au moyen de la chaleur exothermique développée pendant la réaction. On s'arrange pour que le rapport de vapeur de méthanol et d'oxygène qui passe sur le catalyseur soit de 1:32, ce rapport étant contrôlé par le réglage de la température du liquide (méthanol) dans le réservoir. Le mélange d'air et de vapeurs de méthanol est alors passé dans la chambre de catalyse 44, où la formaldéhyde se forme, et, de cette chambre, dans l'extrémité inférieure d'une colonne de fractionnement à plateaux 45, d'où s'écoule une solution aqueuse de formaldéhyde (approximativement 40 % de formaldéhyde, 60 % d'eau, 35 % de méthanol). Le méthanol non converti récupéré est renvoyé au réservoir, puis on le fait à nouveau passer par la chambre de catalyse.

La chambre de catalyse 44 pour la production de formaldéhyde peut être constituée comme il est montré sur les fig. 5 et 6, par un très grand nombre de tubes en cuivre 54 disposés en anneaux concentriques et supportés entre deux plaques de cuivre extrêmes 55. Chaque tube est long d'environ 76 centimètres, et est pourvu d'un tube étanche en verre 56, d'une longueur d'environ 30 centimètres et d'un diamètre d'environ 1 centimètre 9. Dans ces tubes est disposée une toile fine (de préférence en cuivre) roulée serrée, d'environ 12 centimètres 7 de longueur. La chambre de cata-

lyse est chauffée tout d'abord pour la mise en route en brûlant les gaz de réaction. Quand la température nécessaire est atteinte, la température est maintenue par la chaleur exothermique développée pendant la réaction. Une unité de catalyseur comprend environ 6 à 8 anneaux de tubes.

On a représenté sur les figures 2 et 4 des dessins deux variantes des chambres de synthèse catalytique de méthanol. La première comprend un tube d'acier 33, de préférence en métal non ferreux, dans lequel la matière de catalyse est portée sur une toile métallique 69 ayant, entre ses plis ou enroulements, des espaces relativement grands. Les supports de catalyseurs sont supportés horizontalement sur une pièce tubulaire centrale 66, et le mélange gazeux doit passer en fait à travers le catalyseur pour s'échapper de la chambre. L'échappement se fait par le bas à travers le centre du support de catalyseur 66.

Le mélange gazeux sous une pression d'environ 250 atmosphères passe par un robinet 61 et un compteur 31 (62 étant un dispositif d'enregistrement de pression destiné à faciliter le contrôle), puis par un catalyseur 33 par l'intermédiaire du trou 63. La chambre de catalyse est chauffée de l'extérieur jusqu'à une température allant de 200 à 450° C. 62 est un arbre commandé par une poulie 64 et traversant un presse-étoupe 65; il est claveté à l'extrémité inférieure d'un arbre tubulaire 66. L'arbre 66 est pourvu de bras tubulaires perforés 67 qui sont arrêtés en 68 à leurs extrémités externes. Le catalyseur est déposé sur de la toile métallique 69 qui est enroulée autour des bras 67, ses enroulements étant espacés de façon à faciliter la circulation des gaz. Le gaz soumis à la catalyse qui a passé dans le tube de l'arbre 66 est conduit vers l'extérieur par un trou 69 vers le serpentin 70 d'un condensateur 71. Le serpentin du condensateur 70 débouche dans un récipient fermé 35 dans lequel sont recueillis les alcools. Quand on désire fractionner pour obtenir les alcools séparément, on fait passer les vapeurs au lieu du condensateur dans un appareil de fractionnement.

Les gaz entrent dans la chambre de telle

manière qu'ils sont maintenus en mouvement dans cette chambre. La chambre est chauffée, de préférence de l'extérieur, à une température de 250-450° C. Des conducteurs formant un couple thermo-électrique conduisent du lit de catalyse et des supports, de façon que la température à la surface de catalyseur puisse toujours être connue. Si l'on utilise le chauffage électrique, le dispositif électrique est commandé au moyen d'un thermostat, de sorte que si la température tombe au-dessous d'un minimum désiré, le dispositif de chauffage entre automatiquement en action. Il coupe également le chauffage automatiquement lorsque la température à l'intérieur de la chambre a atteint un maximum prédéterminé. La chambre est complétée par une série d'échangeurs de chaleur, qui permettent au mélange gazeux entrant d'être chauffé si on le désire par les vapeurs et les gaz sortants.

La seconde chambre de catalyse (fig. 4) consiste en un tube d'acier 47 dans lequel est insérée une enveloppe étanche 48 faite de préférence en métal non ferreux. A l'intérieur de cette enveloppe est fixé le support de catalyseur constitué par deux cylindres concentriques en toile métallique 49-50, de préférence en cuivre, l'espace contenu entre les cylindres étant égal à un tiers de tout l'espace libre de la chambre de catalyse. Au-dessous du centre de la chambre est placée une électrode 51, le pôle négatif du circuit étant constitué par la paroi de la chambre de catalyse. Si on le désire, cette paroi peut être revêtue d'un agent d'ionisation, par exemple des substances radioactives ou des éléments de terres rares (par exemple on peut utiliser le caesium). Les fils de l'électrode et de la paroi de la chambre sont reliés à un transformateur qui fournit la différence de potentiel nécessaire entre les deux points, le voltage dépendant de la distance existant entre les électrodes. Dans une réalisation pratique de l'invention, on a trouvé que 80.000 volts étaient appropriés dans le cas d'électrodes séparées par une distance d'environ 8 centim. 8. La fréquence employée peut varier entre 8.000.000 et 37.000.000 de cycles par seconde, suivant

la nature de la substance faisant l'objet de la synthèse et le catalyseur employé. Par exemple, dans la synthèse de fractions d'hydrocarbures légers de la série à chaîne saturée (de C_3H_{12} jusqu'à $C_{12}H_{26}$) la fréquence employée serait de l'ordre de 33.000.000 cycles par seconde. Si on le désire, le catalyseur et le support de catalyseur lui-même peuvent aussi être reliés au pôle négatif du circuit.

La chaleur peut être appliquée par des éléments électriques qui sont situés à l'intérieur de l'électrode en cuivre et commandés au moyen d'un thermostat comme dans le cas de l'autre variante de chambre. Si le chauffage électrique interne de cette chambre n'est pas désiré, les gaz entrants passent dans des serpentins et des échangeurs de chaleur 39 (fig. 1) et par cela même élevés à la température désirée avant de pénétrer dans la chambre de catalyse. Les serpentins sont chauffés soit d'une façon électrique, soit par contact avec les gaz venant de la chaudière à récupération de chaleur, et les échangeurs de chaleur sont chauffés par le contact avec les gaz et les vapeurs sortant de la chambre de catalyse sur leur chemin vers le condenseur à pression. Le gaz entre par l'une des tubulures 53 ou 154 et sort par l'autre. La chambre est conçue de telle façon que tous les gaz peuvent passer en fait par le lit du catalyseur, le courant étant bien réparti par le manchon 52, pour assurer un contact parfait avec le catalyseur lui-même. La chambre est complétée par des échangeurs de chaleur, ainsi qu'on l'a dit plus haut.

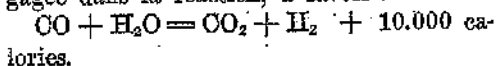
La première batterie de chambres de catalyse 33 (si l'installation marche de cette façon), n'est pas munie d'électrode et n'est soumise à aucune tension électrique.

L'installation peut également travailler sous pression provenant du générateur de gaz à l'eau. En utilisant l'installation de cette façon on peut réduire dans de grandes proportions ses dimensions.

Le catalyseur du gaz à l'eau est maintenu à une température de 450-600° C., cette dernière étant choisie de façon à combiner une réaction rapide avec une conversion raisonnablement élevée vers l'équilibre du

côté d'hydrogène et d'acide carbonique. En employant un excès de vapeur, l'équilibre est déplacé vers l'avant dans la direction de l'hydrogène et de l'acide carbonique, et on emploie environ 2 1/2 volumes de vapeur pour 1 volume de gaz à l'eau.

L'appareil consiste essentiellement en une chambre interne de catalyse entourée d'échangeurs de chaleur, la température du convertisseur étant maintenue, une fois que l'action a été amorcée, par la chaleur dégagée dans la réaction, à savoir :



Lors de la mise en route du convertisseur, la chambre de catalyse est tout d'abord chauffée à environ 500° C. en brûlant tout d'abord du gaz à l'eau dans la chambre elle-même. Un mélange de gaz à l'eau et de vapeur, dans les proportions indiquées ci-dessus, est alors passé sur le catalyseur, où il est converti en un mélange de vapeur non changée et un gaz contenant environ 65 % H₂, 30 % CO₂, 2 % CO, 3 % N₂, et des traces de méthane (CH₄). Grâce à la nature exothermique de la réaction, la température, à la sortie de la chambre de catalyse, est quelque peu supérieure à 500° C. Les gaz sortants sont passés par les échangeurs de chaleur, dans les autres compartiments desquels le mélange frais de gaz à l'eau et de vapeur passe en allant à la chambre de catalyse et est de ce fait chauffé à environ 500° C. L'emploi de pression accélère cette réaction et diminue également la dimension de l'installation, nécessaire pour produire un volume donné d'hydrogène dans un temps donné. Le catalyseur, pour cette réaction, est constitué par l'oxyde de fer pur, stimulé par l'addition de petites quantités d'alumine ou de matière similaire, mais exempte autrement de soufre, de phosphore ou autres impuretés. Le catalyseur ne doit pas être chauffé au-dessus de 500-600° C., avant ou pendant son utilisation au cours du procédé.

Le catalyseur peut consister en un dérivé d'oxyde de zinc et d'acide chromique (obtenu par la réaction de l'oxyde de zinc et d'acide chromique avec réduction subséquente en hydrogène à une température d'environ 350° C.); en oxyde de cuivre

réduit; en oxyde de zinc; en mélanges consistant en oxyde de cuivre et oxyde de zinc; en oxyde de cuivre; en sesquioxyde de chrome, en oxyde de manganèse; en oxyde de cuivre, en oxyde de zinc, en oxyde de beryllium et en sesquioxyde de chrome, avec des rapports de Be:Cu 2-5:100, Mn:Cu 2-5:100 et 40:100, et de petites quantités d'oxyde de zinc et de sesquioxyde de chrome; en oxyde de cuivre, en oxyde de cerium, en oxyde de zinc et en oxyde de manganèse, avec des rapports de Ce:Cu 2-30:100; en oxyde de cuivre, oxyde de zirconium, oxyde de beryllium et oxyde de cerium, avec des rapports de cuivre-zirconium 100:3-10. Ces catalyseurs peuvent aussi être utilisés avec du charbon activé dans ce procédé. Tous les catalyseurs doivent être préparés par la précipitation d'hydroxyde à partir de solutions de nitrates mélangées avec une solution bouillante d'hydroxyde de sodium. Ils peuvent également être préparés par la décomposition thermique de certains sels de cuivre instables des acides organiques. La réduction en hydrogène peut être effectuée à de basses températures, environ 200° C. Tous les catalyseurs à base d'une substance sont sensibles à la chaleur, ce qui indique que des catalyseurs mixtes sont préférables. Tous les catalyseurs peuvent, dans ce procédé, être employés conjointement avec la haute tension électrique à l'intérieur de la chambre de catalyse, excepté les catalyseurs employés dans les chambres préliminaires d'élimination des poisons avant la catalyse. Lorsque la tension électrique obtenue entre les électrodes dans les chambres est de l'ordre de 60.000 à 100.000 volts, comme dans la synthèse d'hydrocarbures légers, on peut supprimer un catalyseur, avec seulement une perte d'efficacité relativement légère, pour un meilleur rendement cependant, l'un des catalyseurs décrits ci-dessus est employé.

RÉSUMÉ.

L'invention se rapporte à un procédé et un appareil pour la fabrication synthétique d'hydrocarbures ou de leurs dérivés hydroxylés et est caractérisée principalement par les points suivants :

1° On fait passer un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone à travers un champ électrique à potentiel élevé et à ultra-haute fréquence, éventuellement en présence d'un catalyseur, la différence de potentiel étant de préférence de l'ordre de 60.000 à 100.000 volts et la fréquence de l'ordre de 6.000.000 à 37.000.000 cycles à la seconde;

2° On fait passer un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone sur un catalyseur à une température de 250 à 450° C. et ensuite on fait passer le mélange gazeux résultant sur un autre catalyseur à une température de 250 à 450° C., tout en soumettant ce mélange à un effet d'ionisation produit par un champ électrique à potentiel élevé et ultra-haute fréquence;

3° Le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone est soumis à une pression de 18 à 250 atmosphères pendant son passage par le champ électrique;

4° On charge un générateur de gaz à l'eau de résidus de distillation de matières carbonacées, et après un traitement avec de la vapeur d'eau, le gaz à l'eau résultant est conduit dans un gazomètre, et on traite une partie de ce gaz à l'eau avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur, puis, après une élimination de l'acide carbonique formé, l'hydrogène résultant est envoyé dans un gazomètre où on lui ajoute la partie non traitée de gaz à l'eau, et puis on comprime le mélange gazeux résultant

à une pression de 18 à 250 atmosphères, on fait passer le mélange gazeux comprimé par une petite chambre de catalyse et ensuite on fait passer le mélange gazeux résultant par une zone d'ionisation ménagée dans une grande chambre de catalyse;

5° On utilise les gaz résultant de la distillation des matières carbonacées, éventuellement mélangées au gaz à l'eau, pour chauffer une chaudière de récupération de chaleur;

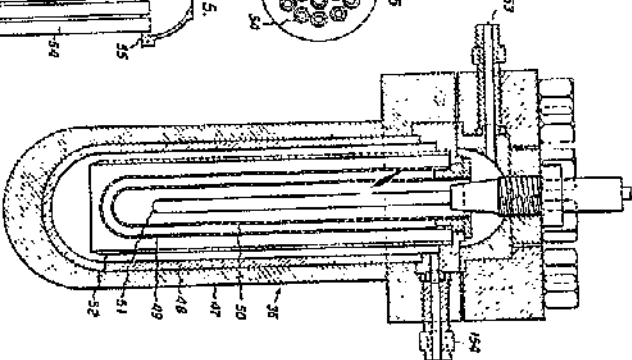
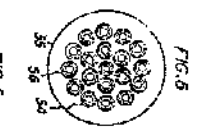
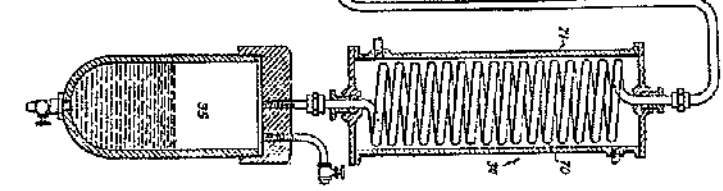
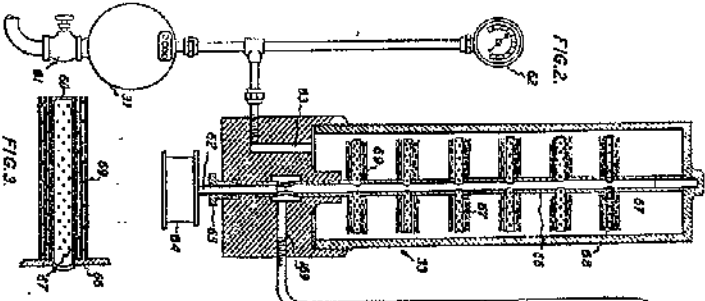
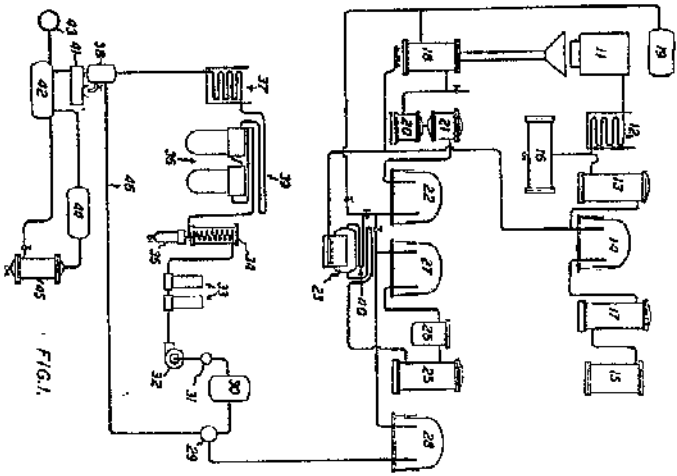
6° Appareil de synthèse d'hydrocarbures et de leurs produits hydroxylés comportant une petite chambre de catalyse et une grande chambre de catalyse équipée de façon à créer à l'intérieur de cette grande chambre un champ électrique de haute fréquence;

7° Appareil de synthèse d'hydrocarbures et de produits hydroxylés comportant un gazomètre à gaz à l'eau, une chambre de catalyse pour la production d'hydrogène, un gazomètre à hydrogène, un gazomètre à hydrogène et à oxyde de carbone, un compresseur, une petite chambre de catalyse, une grande chambre de catalyse et des moyens pour établir une zone d'ionisation à l'intérieur de la grande chambre de catalyse.

Keith WILLIAMS, Philip PRING
& Thomas Andrew LAWRIE.

Par procuration .

B. DEVLIN.



4
3
2
1

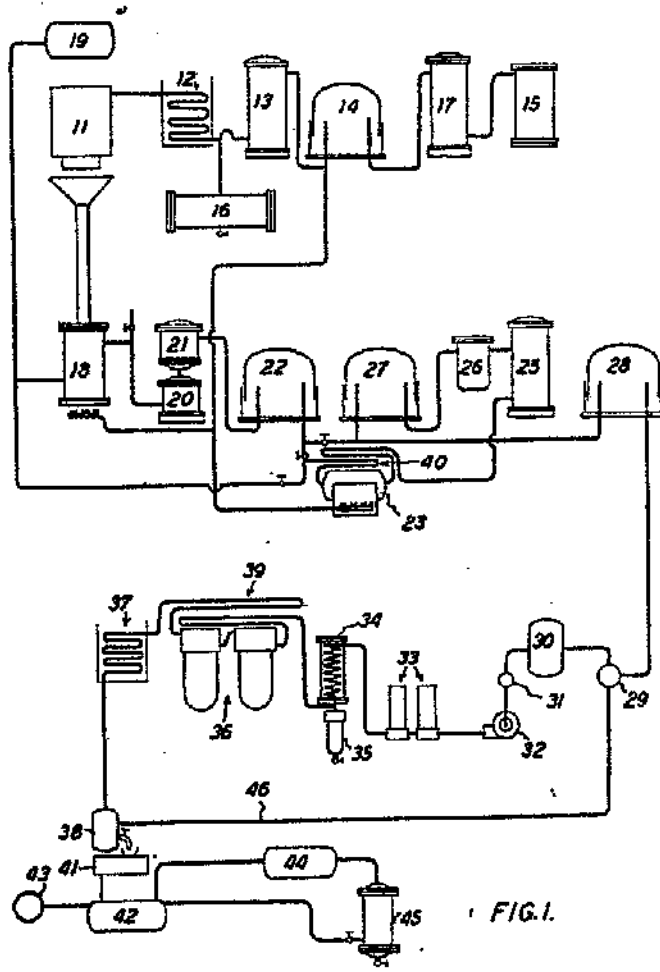


FIG. 1.

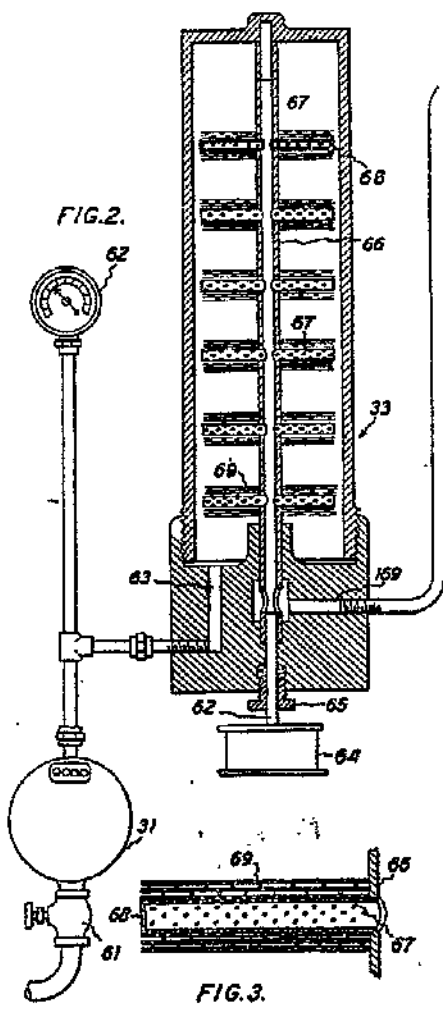


FIG. 2.

FIG. 3.

