

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 794.562

Procédé de récupération simultanée de la gasoline et de l'éthylène contenus dans des gaz industriels.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 3 septembre 1935, à 15^h 37^m, à Paris.

Délivré le 12 décembre 1935. — Publié le 20 février 1936.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 5 septembre et 22 octobre 1934. — Déclaration du déposant.)

On a déjà essayé, quantité de fois, de récupérer par lavage l'éthylène, de gaz industriels tels que les gaz de cracking et les gaz de la distillation du charbon. Ceci donne lieu à des
5 difficultés du fait que les corps qui accompagnent l'éthylène souillent rapidement les acides utilisés pour l'enlèvement car ils sont résinifiés par ceux-ci. Ainsi, on sait qu'il est nécessaire de nettoyer très soigneusement, au
10 préalable, les gaz lorsque l'on enlève l'éthylène avec de l'acide sulfurique activé.

On a constaté, selon la présente invention, que la récupération de l'éthylène ne présente plus de difficultés lorsque l'on retire d'abord
15 des gaz totalement ou partiellement, par exemple au moyen de charbon activé les carbures d'hydrogène, bouillant sous pression à la température normale, qui sont plus lourds que l'éthylène, en déterminant la quantité de
20 charbon activé et les temps de charge et de décharge, de façon telle que l'on retire des gaz les constituants en question, analogues à la gasoline, tels que le propylène, le propane, le butylène, le butane, le butadiène, etc. Ces
25 constituants, analogues à la gasoline, sont des substances intéressantes, par exemple pour alimenter des moteurs. Les gaz ainsi traités sont en même temps débarrassés de façon poussée des constituants nuisibles pour l'ab-

sorption par l'acide. Si, par exemple, on fait
30 passer du gaz de four à coke dans de l'acide sulfurique à 80 ou 95 %, il se produit bientôt une coloration noire et une séparation de flocons de résine qui rend très difficile ou impossible l'utilisation ultérieure de
35 l'acide. Si l'on fait passer le même gaz de four à coke, avec une vitesse d'environ 20 mètres cubes par seconde, dans une couche de 1 à 2 m. de haut de charbon activé, on retire du
40 gaz, suivant sa nature, de 7 à 12 grammes de constituants analogues à la gasoline. On peut de cette façon enrichir le charbon jusqu'à environ 4 % en poids de constituants gazeux avant de le décharger. Pour d'autres
45 gaz et d'autres charbons, on a des proportions différentes correspondantes. Dans ce cas, le charbon ne prend que de faibles quantités de l'éthylène présent dans le gaz. Pratiquement, la totalité de l'éthylène et de
50 faibles quantités du propylène quittent le charbon activé. Un gaz de ce genre donne une coloration jaune faible, à peine sensible, avec de l'acide sulfurique aussi bien à 80 qu'à 95 %, dans le même temps où le gaz
55 non purifié souille l'acide sulfurique, en donnant une coloration noire et un dégagement d'anhydride sulfureux, jusqu'à séparation de flocons de résine. Il est possible, sans plus, de

Prix du fascicule : 5 francs.

traiter l'acide alkyl sulfurique ainsi obtenu pour donner des produits de valeur, par exemple de l'alcool éthylique, de l'éther, du chlorure d'éthyle. Les combinaisons de propylène ou corps analogues qui se produisent éventuellement, ne gênent pas dans beaucoup de cas et, dans d'autres cas, on peut les séparer des combinaisons d'éthylène par des moyens simples, par exemple par distillation.

Grâce à ce procédé, on réussit à extraire des gaz et à rendre utilisables dans l'industrie deux constituants gazeux de valeur, à savoir les carbures d'hydrogène lourds analogues à la gasoline et l'éthylène qui est un produit de grande valeur. Évidemment, le procédé n'est pas limité à la récupération de l'éthylène par lavage avec l'acide sulfurique, il est également utilisable avec d'autres procédés de mise en valeur de l'éthylène, tels que par exemple la récupération par lavage avec de l'acide phosphorique activé, en outre aux réactions de l'éthylène, qui s'effectuent en présence de chlorure d'aluminium ou autres halogénures métalliques analogues et, enfin, à toutes les réactions de l'éthylène qui sont gênées par les corps formant de la résine, présents dans les gaz. On peut également effectuer d'autres opérations de purification quelconques, telles que l'enlèvement du soufre, de l'ammoniaque, ou autre constituant nuisible du gaz, ainsi que des opérations de séchage, avant ou après le passage sur le charbon activé. L'opération peut se faire sous pression quelconque auquel cas conviennent particulièrement, du fait de leur économie et de leur réalisation industrielle facile, des pressions de 3 à 10 atmosphères, telles que l'on en utilise pour le transport du gaz à distance. On peut alors envoyer le gaz directement, sans détente, dans le réseau de distribution. Au lieu de charbon activé on peut encore utiliser d'autres agents d'adsorption ou d'absorption appropriés pour enlever les constituants genre gasoline.

On a en outre constaté, conformément à l'invention, que l'on peut adsorber d'abord en commun, à l'aide de matières d'adsorption appropriées, les carbures d'hydrogène de valeur, renfermés dans les gaz industriels, tels que le gaz de four à coke, le gaz de cracking, etc. et, après décharge, par exemple, à l'aide de vapeur d'eau, séparer d'abord de l'adsor-

bat renfermant l'éthylène, par liquéfaction, les carbures d'hydrogène analogues à la gasoline. La séparation des constituants plus volatils s'effectue en ce cas, soit en liquéfiant partiellement l'adsorbat, auquel cas se condensent uniquement les carbures d'hydrogène volatils plus lourds analogues à la gasoline, soit en effectuant une condensation poussée de l'adsorbat et en détendant partiellement le condensat pour en enlever, dans la mesure voulue les constituants facilement volatils. Les constituants facilement volatils, séparés de l'adsorbat, d'une façon ou de l'autre, sont naturellement très enrichis en éthylène, de sorte que ces mélanges gazeux, séparés des constituants analogues à la gasoline, conviennent particulièrement comme matière première pour effectuer des réactions organiques à l'aide d'éthylène, d'autant plus qu'en enlevant au préalable les carbures d'hydrogène à point d'ébullition les plus élevés, ces gaz enrichis en éthylène sont libérés des matières d'accompagnement nuisibles.

Les gaz facilement volatils, séparés de l'une ou de l'autre des façons indiquées ci-dessus, entraînent toujours certaines quantités des constituants, à point d'ébullition élevé, du gaz de départ. Or, on a constaté qu'il est possible de récupérer pratiquement complètement ces constituants difficilement volatils, par passage dans du charbon activé, ou d'autres matières d'adsorption. Il est surprenant qu'il se produise en ce cas une séparation satisfaisante car les constituants étaient adsorbés jusqu'ici en commun par le charbon activé ou substance analogue.

Lorsque l'on récupère des combustibles de valeur pour moteurs à partir des gaz de four à coke on a par exemple les conditions suivantes : si l'on fait passer du gaz de four à coke à une pression de 3 atmosphères par exemple à travers du charbon activé et si l'on décharge celui-ci avec de la vapeur on obtient un gaz auquel on donne par compression et liquéfaction partielles une pression supérieure à 100 atmosphères. Si l'on détend ce gaz, il se dégage un mélange qui renferme, à côté de méthane, d'hydrogène, d'anhydride carbonique, d'éthane et d'éthylène, 10 à 20% de propylène, de propane, et homologues supérieurs. En faisant passer ce gaz détendu à travers du charbon activé, on

réussit à retenir pratiquement quantitative-
 ment le propylène ainsi que les carbures
 d'hydrogène supérieurs, tandis que la plus
 grande partie des gaz d'accompagnement mo-
 léculairement inférieurs quittent le charbon
 5 activé sans être adsorbés. On interrompt la
 détente dès que l'on constate qu'il y a des
 quantités sensibles de propylène dans le gaz
 final, à la sortie du charbon activé utilisé pour
 10 retenir les constituants, à point d'ébullition
 plus élevé, entraînés. Si, à ce moment, on
 décharge le charbon activé, on obtient un gaz
 renfermant surtout du propylène ainsi que
 des hydrocarbures supérieurs, gaz qui est
 15 facilement liquéfiable, et auquel on peut
 ajouter la quantité principale du gaz, débar-
 rassée par la détente, autant que l'on peut le
 désirer, des constituants facilement volatils.
 Le procédé donne l'avantage particulier que
 20 dans beaucoup de cas, il est possible de
 traiter avec plein succès ces gaz de détente,
 riches en gaz difficilement volatils, avec un
 charbon activé qui a déjà été chargé avec les
 gaz de départ, dans les premières étapes du
 25 procédé, jusqu'à saturation en ces corps.
 Par exemple, dans l'exemple cité ci-dessus,
 de la récupération des gaz difficilement
 volatils à partir de gaz de four à coke, on
 peut faire passer les gaz détendus à travers
 30 un charbon activé qui a été préalablement
 traité avec du gaz de four à coke, à une pres-
 sion de 3 atmosphères, jusqu'à séparation
 du propylène. Même sur un charbon activé
 ainsi enrichi, les gaz détendus cèdent encore
 35 pratiquement tout leur propylène et leur
 propane ainsi que les carbures d'hydrogène
 supérieurs. On peut aussi faire passer les gaz
 détendus à une pression supérieure à la
 normale. Après que, même lorsque l'on
 40 charge l'agent d'adsorption déjà utilisé avec
 les gaz détendus, la séparation est nette, on
 peut décharger l'agent d'adsorption, et on a
 ainsi l'avantage de récupérer les constituants
 difficilement volatils qui s'en vont lors de la
 45 séparation des constituants gazeux facilement
 volatils par détente, sans dépense supplé-
 mentaire en vapeur, en appareils, ou autres
 frais, par comparaison avec les séparations de
 gaz de ce genre dans de hautes colonnes de
 50 rectification, ou appareils analogues.

On a en outre constaté que les gaz enri-
 chis en éthylène de l'une ou l'autre des façons

indiquées ci-dessus, conviennent avantageu-
 sement pour les réactions de condensation
 de l'éthylène. Par addition d'eau, il est 55
 transformé en éthanol. L'addition d'eau peut
 se faire en utilisant des acides concentrés à
 pression ordinaire ou à pression élevée,
 auquel cas on peut utiliser avantageusement
 60 comme catalyseurs des solutions aqueuses
 des sulfates des métaux lourds du premier
 groupe de la classification périodique, ainsi
 que le zinc. On a constaté qu'il était particu-
 lièrement intéressant de condenser l'éthy-
 lène avec des carbures hydrogènes aroma- 65
 tiques. Ainsi, par exemple, en utilisant du
 chlorure d'aluminium comme agent de con-
 densation, à partir de benzol et de gaz enri-
 chis en éthylène, on obtient l'éthyl benzol
 qui est également utilisable comme combus- 70
 tible pour moteurs. Au lieu de benzol, on
 peut également utiliser d'autres carbures
 d'hydrogène aromatiques, tels par exemple
 que le toluol et le xylol, de sorte qu'en utili-
 sant du benzol brut, comme il s'en produit 75
 dans les cokeries, on a un mélange de car-
 bures d'hydrogène aromatiques éthylés, qui,
 comme l'éthyl benzol pur, convient égale-
 ment comme combustible pour moteurs. Les
 combustibles pour moteurs produits de 80
 cette façon sont très anti-détonants, de sorte
 qu'ils constituent un combustible ayant une
 tout particulièrement grande valeur. Les
 combustibles pour moteurs obtenus conformé-
 ment à l'invention, par condensation de 85
 l'éthylène avec des carbures d'hydrogène
 aromatiques, ont un indice d'octane supé-
 rieur à celui du benzol. Du fait du point de
 fusion faible de l'éthyl benzol qui se trouve
 à -9° , il est absolument impossible que le 90
 combustible gèle, contrairement à ce qui a
 lieu avec le benzol, qui fait prise déjà à $+4^{\circ}$.
 Ce traitement conformément à l'invention,
 de l'éthylène enrichi, présente encore l'avant-
 tage que les carbures d'hydrogène contenus 95
 dans les gaz industriels traités, peuvent être
 transformés, de façon très poussée, en com-
 bustibles intéressants anti-détonants, c'est-
 à-dire en mélanges de gasoline liquéfiée sous
 pression et de dérivés éthyléniques de car- 100
 bures d'hydrogène aromatique.

RÉSUMÉ.

Procédé de récupération des carbures
 d'hydrogène de valeur renfermés dans les gaz

de four à coke, caractérisé par le fait que l'on récupère séparément l'éthylène et les carbures d'hydrogène supérieurs, analogues à la gasoline, tels que, par exemple, le propylène, le propane, le butylène, le butane, etc., soit en adsorbant les constituants analogues à la gasoline, séparés de l'éthylène, soit en adsorbant d'abord en commun et en séparant de l'adsorbat contenant l'éthylène, d'abord par liquéfaction, les carbures d'hydrogène analogues à la gasoline.

Ce procédé peut encore être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

15 1° On sépare les constituants volatils plus légers par liquéfaction partielle de l'adsorbat, ou par volatilisation partielle des constituants facilement volatils de l'adsorbat déjà condensé;

20 2° On traite encore une fois, par des

agents d'adsorption, les gaz facilement volatils séparés pour en enlever les constituants à point d'ébullition plus élevé entraînés;

3° On effectue l'opération ci-dessus en employant un agent d'adsorption qui a déjà servi dans la première étape du procédé;

4° Le mélange gazeux enrichi en éthylène, obtenu par séparation de l'adsorbat renfermant l'éthylène et la gasoline, est condensé de façon connue en soi, avec des carbures d'hydrogène aromatiques, tels que le benzol, en utilisant des agents de condensation connus, pour donner par exemple de l'éthyl benzol.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUX.