

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

2450

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 830.560

Procédé de fabrication d'essence, kérosène, huiles Diesel, huiles solvantes, résines et autres hydrocarbures.

Société dite : SYNTHETIC OILS LIMITED et M. William Whalley MYDDLETON résidant en Angleterre.

Demandé le 8 décembre 1937, à 16^h 31^m, à Paris.

Délivré le 16 mai 1938. — Publié le 3 août 1938.

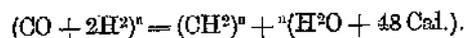
(Demande de brevet déposée en Angleterre le 8 décembre 1936. — Déclaration des déposants.)

L'invention concerne des procédés dans lesquels des gaz ou des vapeurs contenant de l'hydrogène et les oxydes de carbone sont soumis à des réactions par des moyens catalytiques pour produire de l'essence, du kérosène, des combustibles Diesel, des huiles solvantes, des résines et d'autres hydrocarbures. Elle se réfère plus particulièrement à des procédés pour contrôler la qualité et la quantité des susdites matières produites dans la synthèse et concerne en outre des moyens permettant d'améliorer les caractéristiques et d'augmenter à volonté le rendement des différentes matières premières en produisant en même temps des sous-produits précieux.

Dans les procédés de production d'hydrocarbures par la réaction, en présence d'un catalyseur, de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène et les oxydes du carbone, les produits principaux de la réaction sont normalement des hydrocarbures liquides. Habituellement, les hydrocarbures gazeux et solides sont également produits en même temps que le liquide. Les hydrocarbures gazeux et liquides au moins, consistent de composés paraffiniques saturés et oléfiniques. La valeur de chacun de ces produits dépend

de ces propriétés physiques et de sa composition chimique.

Bien que le mécanisme exact de ces synthèses ne soit pas connu, la réaction générale s'écrit comme suit :



Dans les conditions physiques qui régissent de telles réactions synthétiques, le produit normalement liquide d'une phase quelconque ou le produit brut a la nature d'une huile synthétique brute ayant des propriétés spécifiques déterminées par les variables principales du procédé, qui la distinguent d'autres huiles brutes synthétiques ou naturelles. Ce produit ou ses fractions peuvent être transformés ultérieurement pour obtenir les produits désirés de très grande valeur. Le traitement ultérieur usuel a consisté en une distillation et un fractionnement du produit brut selon le point d'ébullition des composants, en combustibles de moteurs, huiles combustibles telles que la kérosène, huiles combustibles légères, gazols et huiles Diesel, matières fondamentales pour huiles lubrifiantes et résines.

Un objet de l'invention consiste à faire

varier une ou plusieurs des différentes variables de fonctionnement telles que le rapport de l'oxyde de carbone à l'hydrogène ou le catalyseur, ou la température de fonctionnement, ou, quand le catalyseur contient du nickel en absence de cobalt, le nombre de phases du procédé synthétique, dans le but de contrôler les propriétés physiques et chimiques des fractions du produit et de produire de nouveaux produits, d'une plus grande valeur qu'il n'était possible précédemment. Les inventeurs ont trouvé qu'en plus de la production des produits désirés par des méthodes de séparation physique, la totalité de l'huile formée ou toute proportion ou fraction voulue du produit entier, peut être soumise à un traitement ultérieur dont le but principal est de conférer de nouvelles propriétés physiques et chimiques aux hydrocarbures traités. Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de produire à partir d'un mélange de gaz donné et d'un catalyseur donné quelconques, un produit composé dans lequel la fraction bouillant dans la zone des combustibles pour moteurs possède de bonnes propriétés anti-détonnantes, en même temps que d'autres fractions à point d'ébullition plus élevé qui possèdent des propriétés uniques comme huile solvante, kérosène de haute qualité, et des matières brutes pouvant être transformées ultérieurement en huiles lubrifiantes. Un objet de l'invention est aussi la production d'essence pour moteurs hautement anti-détonnante et en même temps de précieuses huiles solvantes, kérosène et huiles lubrifiantes, à l'aide de différentes variantes du procédé décrit ci-après. D'autres objets de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

On utilise un gaz dans lequel le rapport entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène est compris entre 1-2 et 1-1. Les catalyseurs utilisés de préférence contiennent du nickel ou du cobalt et, de préférence la synthèse est effectuée en deux ou plusieurs phases, les produits liquides étant enlevés par refroidissement ou d'une autre manière, entre les phases. Quand on utilise du nickel, les produits huileux condensés et retirés après le premier passage sur le catalyseur sont de préférence maintenus séparés pour

être transformés ultérieurement en huiles solvantes et similaires, tandis que le produit des phases suivantes de la synthèse sont mieux appropriés à l'usage comme essence pour moteurs fortement anti-détonnante et comme huiles lubrifiantes. Par exemple, un mélange gazeux composé de 48 % d'hydrogène, 41 % d'oxyde de carbone, et 11 % d'autres gaz tels que l'acide carbonique l'azote et la vapeur d'eau, le tout exprimé en volumes, conduit à 201° C et environ à la pression atmosphérique, sur un catalyseur composé de nickel et des oxydes du manganèse et de l'aluminium avec du kieselguhr, a donné 109 gr. de produit total par mètre cube de gaz d'entrée. D'autres catalyseurs appropriés sont des mélanges cobalt-thorium-kieselguhr ou cobalt-cuivre-thorium-kieselguhr, préparés, par la réduction des oxydes ou nitrates métalliques avec de l'hydrogène.

La totalité de l'huile formée, ou toute proportion ou fraction voulue du produit global peut être soumise au traitement ultérieur qui peut aussi être utilisé pour l'huile formée par le catalyseur contenant du cobalt.

Selon l'invention, le traitement ultérieur consiste en un procédé d'hydrogénation sur un catalyseur approprié, en présence d'hydrogène ou de gaz contenant de l'hydrogène, soit du produit global, soit de toute fraction voulue de ce produit; une méthode préférée de ce traitement d'hydrogénation s'effectue en phase de vapeur, dans laquelle on peut utiliser tout catalyseur approprié, mais de préférence un catalyseur consistant par exemple en nickel, manganèse et aluminium, et/ou de leurs oxydes, obtenu en traitant les oxydes avec un ester de silice, qui peut être hydrolysé facilement, sensiblement d'après le brevet américain N° 2.029.786. Dans le cas du procédé d'hydrogénation en phase de vapeur, l'hydrogénation est effectuée en vaporisant l'huile ou toute fraction voulue de la totalité de l'huile, et en faisant passer la vapeur ensemble avec de l'hydrogène gazeux ou un gaz contenant de l'hydrogène, à travers une couche du catalyseur, à une température supérieure à 121° C, à une pression appropriée pouvant varier entre la pression atmosphérique et plusieurs

atmosphères. L'huile est ainsi facilement hydrogénée et peut être séparée ultérieurement en solvants ou kérosène, ou autres fractions possédant des propriétés désirables par toute méthode appropriée telle que la distillation fractionnée, le traitement par un solvant, etc. Quand il s'agit d'obtenir plutôt un plus grand rendement en huiles lubrifiantes qu'un plus grand rendement en huiles solvantes à point d'ébullition élevé, la fraction du produit global bouillant au-dessus de 150° C. est séparée par distillation fractionnée ou autrement, pour être traitée comme indiqué, c'est-à-dire par un traitement sur un catalyseur condenseur, avant de soumettre les fractions à point d'ébullition plus bas au traitement d'hydrogénation.

Les hydrocarbures plus légers, qui sont trop volatils pour être compris dans une essence pour moteurs ou une huile solvante quelconques, peuvent être employés comme partie intégrante de ce procédé, pour augmenter la production d'une essence pour moteurs hautement anti-détonnante, en les soumettant à un procédé de deshydrogénation pouvant être exécuté en les faisant passer sur un catalyseur de deshydrogénation approprié tel que, par exemple, un oxyde de chrome, à peu près à la pression atmosphérique et à des températures entre 371° C et 594° C; le propane et le butane peuvent être deshydrogénés sensiblement jusqu'à l'équilibre à 454° C, sur un catalyseur approprié; les produits de la deshydrogénation sont ensuite soumis à une polymérisation, soit seulement à l'aide de la chaleur et de la pression, ou par un passage sur un catalyseur de polymérisation tel que, par exemple, l'acide ortho-phosphorique, après quoi ces produits sont combinés d'une phase quelconque, avant la suite du procédé, ou avec le produit de la phase d'hydrogénation, avant sa séparation en fractions voulues. Le produit polymérisé, qui peut contenir des matières non saturées à poids moléculaire élevé telles que des gommes, peut être soumis au traitement d'hydrogénation, seul ou avec d'autres produits, pour le rendre chimiquement stable. On pourra utiliser d'autres catalyseurs appropriés pour effectuer les opéra-

tions de deshydrogénation et de polymérisation, et l'invention n'est nullement limitée aux catalyseurs mentionnés ci-dessus.

Quand on le désire, et notamment quand on n'a pas l'intention de transformer le produit synthétique bouillant au-dessus de la zone des combustibles pour moteurs en kérosène, huiles Diesel, solvants, ou huiles lubrifiantes, le rendement en fractions bouillant plus bas peut être fortement augmenté en soumettant ces fractions bouillant plus haut de la totalité de l'huile synthétique à un cracking, de préférence en phase de vapeur, et en soumettant ensuite le produit qui est trop volatil pour les essences pour moteurs, aux procédés de deshydrogénation et de polymérisation, et en combinant la fraction bouillant dans la zone des combustibles pour moteurs avec le produit global de la synthèse principale, avant l'opération d'hydrogénation.

Différents modes opératoires peuvent être appliqués à volonté pour obtenir les résultats voulus. Dans une forme d'exécution spécifique, l'invention consiste à effectuer la synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène et les oxydes du carbone à peu près dans le rapport moléculaire de 1-2, à l'aide d'un catalyseur au nickel-manganèse-aluminium-oxyde kieselguhr, en plusieurs phases à une température d'environ 187° C à 216° C, à peu près à des températures inférieures à 2 atmosphères, à condenser à retirer et séparer les produits de chaque phase, à séparer les produits de chaque phase en combustibles pour moteurs et huiles plus lourdes, à soumettre les matières bouillant au-dessus de la zone des combustibles pour moteurs à une hydrogénation en phase de vapeur à environ 137° C en utilisant le même catalyseur, et à séparer ensuite le produit en fractions voulues, à recueillir le produit bouillant au-dessous de la zone des combustibles pour moteurs et à le soumettre à une deshydrogénation thermique ou catalytique, à séparer l'hydrogène du produit deshydrogéné, à soumettre le produit résultant à une polymérisation, de préférence sur un catalyseur approprié, et à combiner le produit liquide bouillant dans la zone des combustibles pour mo-

teurs avec des produits obtenus par ailleurs dans le procédé, les buts principaux du procédé étant la production simultanée d'un combustible pour moteurs hautement anti-détonnant, et de solvants hydrocarbonés saturés de grande valeur. L'invention a également pour but d'exécuter des procédés du genre indiqué, dans le but susmentionné.

On sait qu'en utilisant un catalyseur donné, si le mélange gazeux contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, soumis à la synthèse, est pauvre en hydrogène, il se produira habituellement une plus grande proportion d'oléfines et qu'inversement, l'utilisation d'un mélange riche en hydrogène donnera habituellement un maximum de composés saturés. De plus, on a trouvé que, lorsque le catalyseur contient du cobalt en absence de nickel la teneur en oléfine du produit est plus élevée, avec la même composition du gaz de synthèse, qu'en utilisant certains autres catalyseurs. Les inventeurs ont aussi trouvé que, si le catalyseur contient du nickel, tel que le catalyseur nickel-manganèse-aluminium-kieselguhr sus-mentionné, et si la synthèse est effectuée en deux ou plusieurs phases, les produits normalement liquides étant retirés par refroidissement ou autrement entre les phases, le liquide séparé à la deuxième phase et aux phases suivantes contient une plus grande proportion de composés oléfiniques et non saturés que le liquide produit à la première phase.

Par exemple, on a fait passer sur un catalyseur contenant du nickel-manganèse-aluminium-kieselguhr, un gaz à l'eau épuré dans lequel le rapport entre le CO et le H² était de 1-1,17. L'opération a été exécutée en deux phases. Le gaz a été conduit par la première phase avec un facteur temps de 0,55 (en se basant sur une échelle empirique utilisée par les inventeurs). L'huile de la première phase contenait approximativement 28 % de mono-oléfines et le combustible pour moteurs distillé de cette huile jusqu'à une température de 150° C contenait 40,4 % de mono-oléfine et avait un nombre d'octane d'à peu près 60. Après condensation des hydrocarbures liquides, le gaz n'ayant pas réagi a été conduit sur le

catalyseur en une deuxième phase et on a obtenu une huile contenant 35 % de mono-oléfines, et un combustible pour moteur du même point d'ébullition avait une teneur en oléfine de 50,4 % et un nombre d'octane de 83.

On a aussi trouvé qu'il était possible de produire, à partir des fractions intermédiaires bouillant plus haut d'un tel produit, des huiles lubrifiantes de grande valeur, par un certain nombre de procédés dont l'un est constitué par une halogénéation contrôlée de la fraction du produit total bouillant au-dessus de 300° C, suivie par une deshalogénéation avec un métal tel que par exemple, l'aluminium activé. Les caractéristiques les plus importantes de ces huiles lubrifiantes sont une grande viscosité, un petit coefficient de variation de la viscosité avec une variation de température et une couleur claire.

On a constaté que, si la synthèse d'hydrocarbures est conduite dans des conditions telles que la fraction bouillant dans la zone des combustibles pour moteurs n'est pas très bonne en ce qui concerne ses propriétés anti-détonnantes, cette fraction et d'autres fractions du produit peuvent être traitées pour obtenir des huiles solvantes précieuses dont les points d'ébullition s'étendent sur une zone très large. Dans ce cas, on produit aussi une fraction de kérosène particulièrement précieuse, dont la valeur dépend de l'absence de toute odeur indésirable, de l'absence de composants au soufre, de l'absence de substances qui obstruent les mèches des lampes et d'une résistance à la décomposition dans les jets des lampes à haute pression.

Par exemple, un mélange de gaz épurés contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène dans le rapport 1 : 2, conduit sur un catalyseur consistant en nickel et les oxydes de manganèse et aluminium avec du kieselguhr, par phases, à une pression à peu près atmosphérique et à environ 193° C., a donné dans la première phase un produit de condensation totale dont la fraction d'huile contenait seulement 10,2 % d'oléfines. La partie de l'huile bouillant au-dessus de 150° C. contenait 14,7 % de mono-oléfines et avait un nombre d'octane

d'environ 32. La totalité de l'huile condensée de la deuxième phase avait à peu près la même teneur en oléfine que celle de la première phase. Toute l'huile répondait facilement à l'hydrogénation, donnant un mélange presque complètement saturé d'hydrocarbures appropriés à la distillation fractionnée en solvants, kérosène, suffisamment pur pour être utilisé sans autre traitement, une tranche d'huile Diesel sensiblement paraffinique, etc.

Pour faciliter la description des opérations caractérisant certaines formes d'exécution de l'invention, on se référera au dessin schématique ci-joint dont les figures 1 et 2 représentent des dispositions d'appareils permettant d'exécuter ces formes d'exécution du procédé.

Dans la fig. 1 on a représenté un schéma d'installation pour l'exécution du procédé en une phase.

Le mélange gazeux contenant de l'hydrogène et les oxydes de carbone passe du réservoir 1 par un tube 2 à une source de pression ou soufflerie 3, par le régulateur de pression 4 et le tube 5 à l'échangeur de chaleur 6, où de la chaleur peut être récupérée des gaz et vapeurs produites quittant la chambre de conversion, au réchauffeur 7 dans lequel les gaz arrivant sont élevés à la température voulue. Le réchauffeur 7 peut être d'un genre approprié quelconque chauffé au gaz ou en forme d'un dispositif tubulaire dans lequel la chaleur est amenée par un fluide chaud. La dérivation 10 avec les soupapes de réglage 11 et 12 est prévue pour que toute partie voulue du produit puisse être guidée et amenée à un échange de chaleur avec les gaz arrivant. Les gaz de la synthèse, à la température voulue ou optimum, sont amenés par le tube 8 au convertisseur d'hydrocarbures 13 contenant le catalyseur de conversion. Ce convertisseur est muni de dispositifs de refroidissement pour maintenir la température de la réaction au point voulu. Les gaz et les hydrocarbures quittant le convertisseur par le tube 9 passent par la dérivation 10 comme décrit plus haut, ou, en fermant la soupape 11 et en ouvrant la soupape 12, ils peuvent être amenés directement à travers le réfrigérateur et le condenseur 14

dans le séparateur 15 qui a pour fonction de permettre aux gaz non transformés et aux vapeurs d'hydrocarbures telles que celles du propane et aux plus légères, de passer au système de récupération par le tube 16.

Les hydrocarbures liquides sont retirés par le tube 17 et la soupape de réglage 18, et passent à travers la pompe 19 et la soupape de réglage 26 au réchauffeur 20, qui a pour but d'élever le mélange d'hydrocarbures à une température à laquelle il peut être fractionné dans le fractionneur 23 pour produire un combustible pour moteur distillant à la hauteur voulue, qui sort en haut, tandis qu'on retire en bas le reste du produit hydrocarboné. Le liquide et les vapeurs chauffés passent par la soupape 21 et le tube 22. Le fractionneur 23 est d'un type quelconque. Les vapeurs quittent le fractionneur par le tube 25 et sont refroidies et condensées dans l'appareil 27 et passent dans le séparateur 28 qui permet de séparer les hydrocarbures normalement liquides des gaz qui passent au-dessus. Ces gaz sont conduits par le tube 29 et la soupape 32 à un système récupérateur de gaz, directement ou par un compresseur ou soufflerie 29'.

Le liquide du séparateur 28, comportant le combustible pour moteurs voulu, passe par la ligne 30 à la pompe 31 et est dérivé partiellement par la soupape 34 et le tube 35 à un réservoir, et partiellement par la soupape 33 et la ligne 32 au fractionneur 23 où il sert de reflux réfrigérant pour contribuer au processus de fractionnement.

Le liquide bouillant au-dessus de la zone du combustible pour moteurs, est retiré du fractionneur par le tube 24, la soupape 36 et le tube 37 à la pompe 38, d'où il passe par le tube 39 au point 40 auquel il rencontre un courant d'hydrogène ou de gaz contenant de l'hydrogène amené d'une source telle qu'un gazomètre 41, par le tube 42, le compresseur 51 et la soupape 44. Le mélange de liquide et de gaz passe par 45 au réchauffeur 46. De celui-ci, le mélange de liquides, vapeurs et gaz, passe par 47 à l'appareil d'hydrogénation catalytique 48, et d'ici par 49 à un réfrigérateur 50 et à un séparateur 51 qui permet de séparer l'hydro-

gène non condensé du liquide. L'hydrogène s'échappe du séparateur 51 par le tube 52 et la soupape régulatrice 53 pour être amené à la source d'hydrogène 41 ou ailleurs.

5 Le liquide du séparateur 51 passe par 59 à la pompe 60 et d'ici au réchauffeur 55 dans lequel la température de l'huile est élevée suffisamment pour permettre le degré de fractionnement nécessaire dans la tour de
10 fractionnement 58. De la partie supérieure de la tour 58 les vapeurs passent par 64 et sont condensées et refroidies dans un appareil 65 d'où elles passent au séparateur 66 dans lequel tous les gaz non condensables
15 sont séparés et s'échappent dans l'atmosphère par 67 ou peuvent être amenés par un prolongement du tube 67' pour rejoindre le tube 16. Le produit liquide du séparateur 66 passe par la pompe 68 d'où il est partiellement dérivé à un réservoir par le tube 69,
20 et partiellement amené par 70, 72, 75, à la partie supérieure du fractionneur pour constituer un reflux refroidissant qui contribue au fractionnement. Du fractionneur
25 58, des produits de points d'ébullition différents peuvent être retirés par les tubes de branchement latéraux 80, 81, 82, à travers les refroidisseurs 80', 81', 82'. Les hydrocarbures, plus lourds, qui entrent dans la
30 tour, sont retirés au fond par le tube 83 et la soupape 83'.

Une forme d'exécution de l'invention peut être exécutée avec succès à l'aide de l'appareil qui vient d'être décrit schématiquement. Cependant, un rendement plus
35 grand de combustibles pour moteurs ayant une grande valeur anti-détonnante peut être obtenu en récupérant les gaz contenant deux à quatre atomes de carbone par molécule et en les traitant ensuite comme
40 suit :

Le gaz du séparateur 15 est amené par la soufflerie 86 à l'appareil de récupération de gaz dont un élément est représenté par
45 l'absorbant 89. On peut prévoir une déviation 84 autour du compresseur 86 pour le cas où l'absorbant devrait fonctionner à une pression à laquelle il ne serait pas nécessaire de comprimer les gaz du séparateur
50 15. Les gaz du séparateur 28 sont aussi amenés, soit directement à l'absorbant 89, ou par le tube 29 au côté aspiration du com-

presseur 86, la soupape 92 étant dans ce cas fermée.

L'appareil de récupération de vapeur 55 peut être d'un genre quelconque, mais une forme préférée est schématiquement représentée par l'absorbant 89 et le distillateur 90 avec leurs accessoires. Les vapeurs du séparateur 66 peuvent être amenées par
60 un prolongement du tube 67' au côté aspiration du compresseur 86 et traitées ensuite avec les autres vapeurs entrant dans celui-ci.

Dans le dispositif récupérateur de vapeur de la fig. 1, les vapeurs sont mises en
65 contact avec un milieu absorbant qui peut être un produit approprié du procédé ou un produit dérivé du fractionneur 58, ou provenir de toute autre source, puisqu'il fonctionne en circuit fermé dans l'absor-
70 beur 89, le distillateur 90 et leurs accessoires. Les vapeurs entrent en 92' par une buse et montent par des plaques de déviation ou d'autres dispositifs de contact, en contre-courant à l'huile absorbante qui descend.
75 Les gaz et les vapeurs non absorbés quittent l'absorbant par le tube 90' et peuvent être abandonnés ou utilisés comme combustibles dans les différents réchauffeurs.

L'huile absorbante, avec les vapeurs
80 qu'elle contient, appelée maintenant « huile riche », passe par le tube 93, la pompe 94, si nécessaire, et par le réchauffeur 95 et le tube 96 où les vapeurs sont débarrassées de l'huile riche et s'élèvent à la partie
85 supérieure du distillateur 90, d'où elles sont amenées au réfrigérateur et condenseur 98 et au séparateur 99. Les gaz non condensés s'échappent par le tube 100 et la soupape
101.

Les vapeurs condensées qui consistent
90 dans une large mesure de composés contenant 2 à 4 atomes de carbone par molécule passent par le tube 102 à la pompe 103 et par la soupape de réglage 104 au réchauffeur
95 105 où elles sont chauffées à une température appropriée et passent ensuite par le tube 106 à l'appareil de déshydrogénation 107 contenant de préférence un catalyseur approprié. Le réchauffeur 105 de la
100 chambre de réaction 107 peut cependant être rétabli de manière qu'un catalyseur ne soit pas nécessaire. De l'appareil de déshydrogénation 107, les gaz et vapeurs passent par

le tube 107' au refroidisseur et condenseur 108 et d'ici au séparateur 109.

La fig. 2 représente le schéma d'une installation dans laquelle le procédé s'effectue en plusieurs phases. Dans le réchauffeur 123, les gaz arrivant sont amenés à la température voulue pour la conversion dans le convertisseur 121 de la première phase. Les hydrocarbures et les gaz non convertis peuvent être amenés par le tube 124 et la soupape 125 en contre-courant par l'échangeur 120 avec les gaz d'arrivée et par le tube 126 au refroidisseur 127, la soupape 128 étant fermée. Du refroidisseur et condenseur 127, les gaz passent au séparateur 129 qui sépare les hydrocarbures liquides des gaz non convertis et des hydrocarbures à petit poids moléculaire.

Le liquide du séparateur 129 peut être amené par 130, 131, 132 et dérivé par le tube 143 au cycle d'hydrogène qui sera décrit ci-après, quand on désire obtenir un solvant hydrocarboné saturé, léger, et quand les conditions de fonctionnement dans le convertisseur 121 ont été choisies de manière à produire un minimum de matière oléfinique à la sortie de ce convertisseur. Quand les conditions de fonctionnement dans le convertisseur 121 ont été choisies de manière à produire une grande concentration d'oléfines, le liquide du séparateur 129 peut être combiné avec le produit liquide de la deuxième phase, en fermant la soupape 132 et en ouvrant la soupape 134, de sorte que ce liquide rejoindra le produit liquide de la deuxième phase qui passe dans le tube 135.

Les gaz non convertis et les hydrocarbures non condensés de la première phase, pouvant être additionnés par le tube 204 de gaz additionnels ayant un plus grand rapport hydrogène : oxyde de carbone que celui des gaz passant dans le tube 138, quittant le séparateur 129 par 136, 137, 138, pour aller à l'échangeur de chaleur 139 et au réchauffeur 140 et passer au convertisseur du deuxième étage 141 qui est muni d'une dérivation 142 et de soupapes 143 et 144, la dérivation pouvant être utilisée comme celle qui a été décrite dans le premier étage ou phase. Les gaz quittant le convertisseur 141 de la deuxième phase

sont conduits au refroidisseur et condenseur 143' et au séparateur 144. Les gaz qui n'ont pas réagi et les vapeurs non condensées quittent le séparateur 144 par le tube 145 pour être conduits à une source de pression ou soufflerie 146 et, par une soupape de réglage 147, à la tour d'absorption 148.

Le fonctionnement de l'appareil de récupération constitué par la tour d'absorption 148, le distillateur 149 et le séparateur de gaz 150 et leurs accessoires est similaire à celui de l'appareil correspondant qui a été décrit ci-dessus en se référant à la fig. 1. Les hydrocarbures condensés dans le séparateur 150 sont amenés par la pompe 152 et la soupape de réglage 153 au réchauffeur 154 où ils sont amenés à la température nécessaire pour la déshydrogénation. Du réchauffeur 154, les gaz sont amenés à l'appareil de réaction d'hydrogénation 156. Les vapeurs d'hydrocarbures soumises à la déshydrogénation consisteront dans une large mesure de composés contenant deux à quatre atomes de carbone par molécule. Le réchauffeur 154 et l'appareil 156 peuvent être établis de manière à permettre l'exécution du procédé de déshydrogénation, soit avec, soit sans catalyseur, selon les conditions de fonctionnement choisies. L'utilisation d'un catalyseur tel que celui contenant du chrome et/ou ses oxydes et sulfures, peut être préférable. Les produits de la déshydrogénation quittent l'appareil 156 pour être conduits par le tube 157 dans le refroidisseur et condenseur 158 et passent par le tube 159 au séparateur 160 qui sépare l'hydrogène et le méthane des matières à point d'ébullition plus élevé, l'hydrogène et le méthane étant dérivés par le tube 161 et la soupape 162, soit directement dans l'atmosphère, soit dans une conduite de combustibles. Les liquides passent par le tube 163 à la pompe 164 et par le tube 165 à l'appareil de polymérisation 166 dans lequel les hydrocarbures non saturés sont polymérisés en hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé, soit simplement par chaleur et pression, soit à l'aide d'un catalyseur; ils passent ensuite par le tube 167 et la soupape 168 au fractionneur 169. Dans certains cas, il peut être désirable d'hydro-

général les produits de polymérisation de l'appareil 166 et dans ce but on a prévu une dérivation 167'; dans ce cas, la soupape 168 est fermée, la soupape 183' est ouverte et le produit de polymérisation passe par le tube 167' et la soupape 183' pour rejoindre le courant qui passe dans le tube 133 à l'appareil d'hydrogénation 194 qui fonctionne comme il est décrit à un autre endroit de ce brevet.

Le produit liquide du convertisseur de la deuxième phase qui a été obtenu dans le séparateur 144 a normalement une grande teneur en constituants oléfiniques et forme une source fertile en combustibles pour moteurs anti-détonnant. Il est conduit par le tube 135 et la pompe 170 au réchauffeur 171 dans lequel la température est élevée au degré nécessaire pour assurer une séparation appropriée dans le fractionneur 169, le combustible pour moteurs à point d'ébullition voulu passant en-dessus tandis que le reste du liquide est obtenu en bas. Les liquides et vapeurs chauds quittent le réchauffeur par le tube 172 et entrent par la soupape de réglage 173 dans le fractionneur 169 dans lequel s'effectue le degré voulu de fractionnement. Le fractionneur 169 est muni d'un condenseur 174, d'un séparateur 175, d'une pompe 176, dont une partie du produit est dérivée par le tube 177 et la soupape 178 pour être ramenée au fractionneur 169 comme reflux de refroidissement. La partie restante du produit, comportant le combustible pour moteurs désirés, est dérivée par le tube 179 et la soupape 180 et le tube 181 vers un réservoir approprié. Les produits recueillis au fond du fractionneur 169 sont conduits par 182, 183 à la pompe 184, seuls ou combinés avec le liquide provenant du séparateur 129 qui est dérivé par le tube 133 pour rejoindre le tube 182 après la soupape 183. Les hydrocarbures quittent la pompe 184 par le tube 185 et la soupape de réglage 186 et son joints par de l'hydrogène ou des gaz contenant de l'hydrogène passant par le tube 187 et fournis par une source appropriée 184 et élevés à la pression voulue dans un compresseur ou soufflerie 189, d'où ils passent par la soupape de réglage 190 dans le tube 187.

Les liquides et les gaz combinés dans le tube 191 passent dans le réchauffeur 192 dans lequel ils sont élevés à la température voulue pour exécuter la réaction d'hydrogénation; ils passent ensuite par le tube 193 à l'appareil d'hydrogénation 194 et de celui-ci par le tube 195 au refroidisseur et condenseur 196 et au séparateur de gaz 197 qui sépare l'hydrogène et les gaz permanents des liquides hydrocarbonés. Ces gaz peuvent être dérivés, à la conduite de combustible ou ailleurs, selon les besoins, par le tube 198 et la soupape 199. Le liquide du séparateur 197 passe par le tube 200 à la pompe 201 et au réchauffeur 202 où il est chauffé à la température nécessaire pour le degré de fractionnement donnant, dans le fractionneur 203, la série de solvants, kérosènes, huiles Diesel, etc., le fonctionnement du fractionneur 203 étant similaire à celui du fractionneur 58 et de ses accessoires, comme décrit en se référant à la fig. 1.

On remarquera que le procédé qui vient d'être décrit est susceptible de différentes modifications sans abandonner l'idée de l'invention. Il est donc bien entendu que les exemples qui ont été donnés ne sont seulement limitatifs. L'invention ne doit pas être limitée non plus par des théories relatives au mécanisme des réactions.

RÉSUMÉ.

L'invention concerne des procédés par lesquels des gaz ou des vapeurs contenant de l'hydrogène et les oxydes du carbone sont amenés à réagir, par des moyens catalytiques, pour produire de l'essence, du kérosène, du combustible Diesel, des huiles solvantes, des résines et d'autres hydrocarbures, et elle se réfère plus particulièrement à des méthodes permettant de contrôler la qualité et la quantité des matières produites et à des moyens pour améliorer les caractéristiques et augmenter à volonté le rendement des différentes matières premières, en produisant simultanément des sous-produits de grande valeur.

Conformément à l'invention, on fait varier une ou plusieurs variables de l'opération, pour contrôler les propriétés physiques et chimiques des fractions du produit,

et pour produire de nouveaux produits ayant une valeur plus grande que jusqu'à présent.

5 La totalité ou une partie ou fraction de l'huile produite peut être soumise à un traitement subséquent, pour donner aux hydrocarbures traités de nouvelles propriétés physiques et chimiques.

10 L'invention a aussi pour objet de produire de l'essence pour moteurs hautement

antidétonante et, en même temps, des huiles solvantes, du kerosène et des huiles lubrifiantes de grande valeur, à l'aide des différentes variantes du procédé qu'elle comporte.

15

Société dite : SYNTHETIC OILS LIMITED

et William Whalley MYDDLETON.

Par procuration :

H. BOERICHAUX fils.

FIG. I.

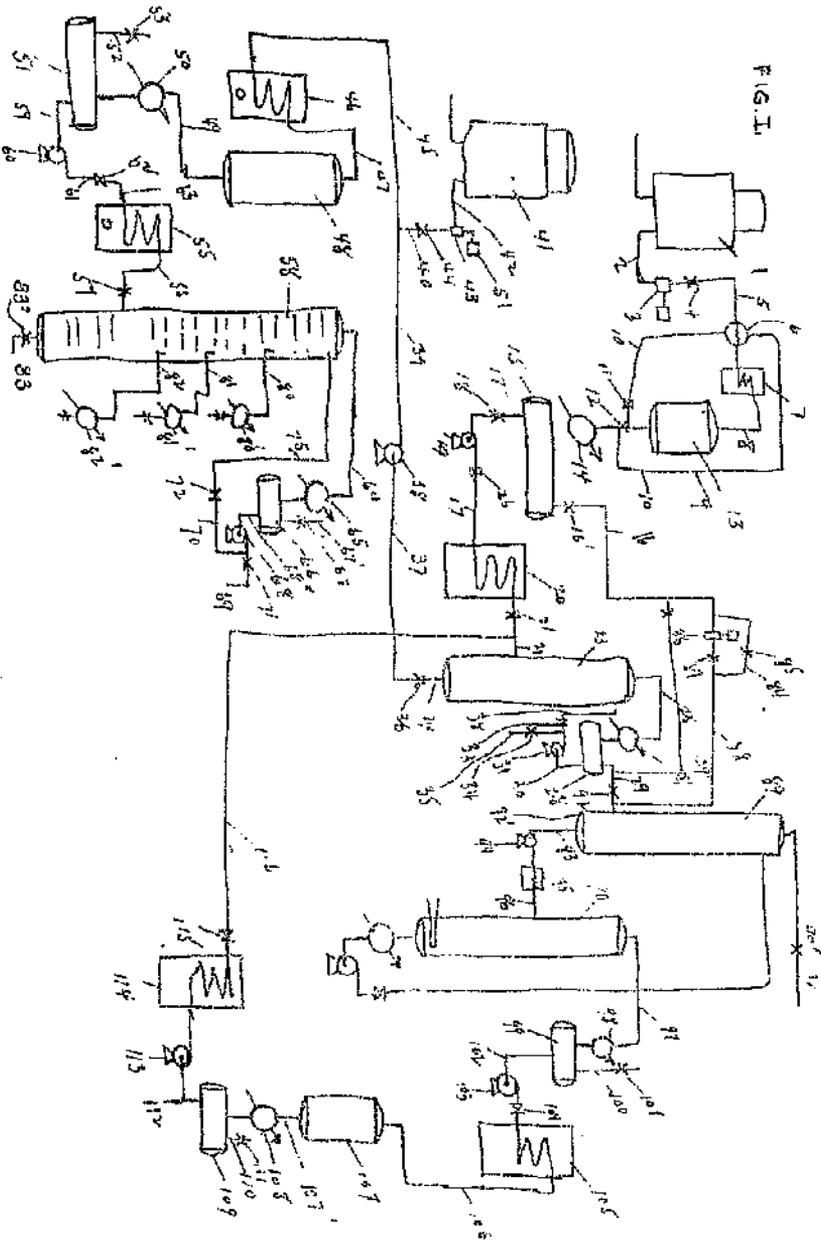
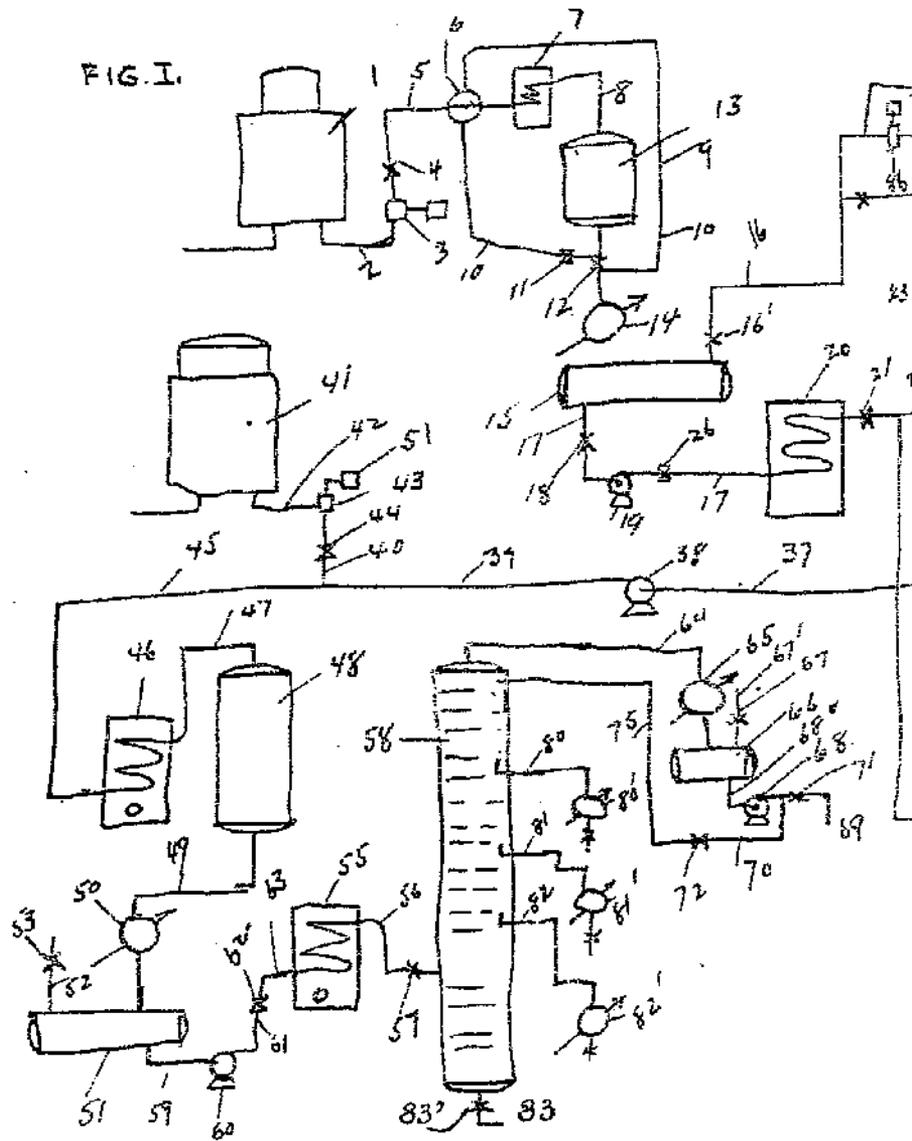
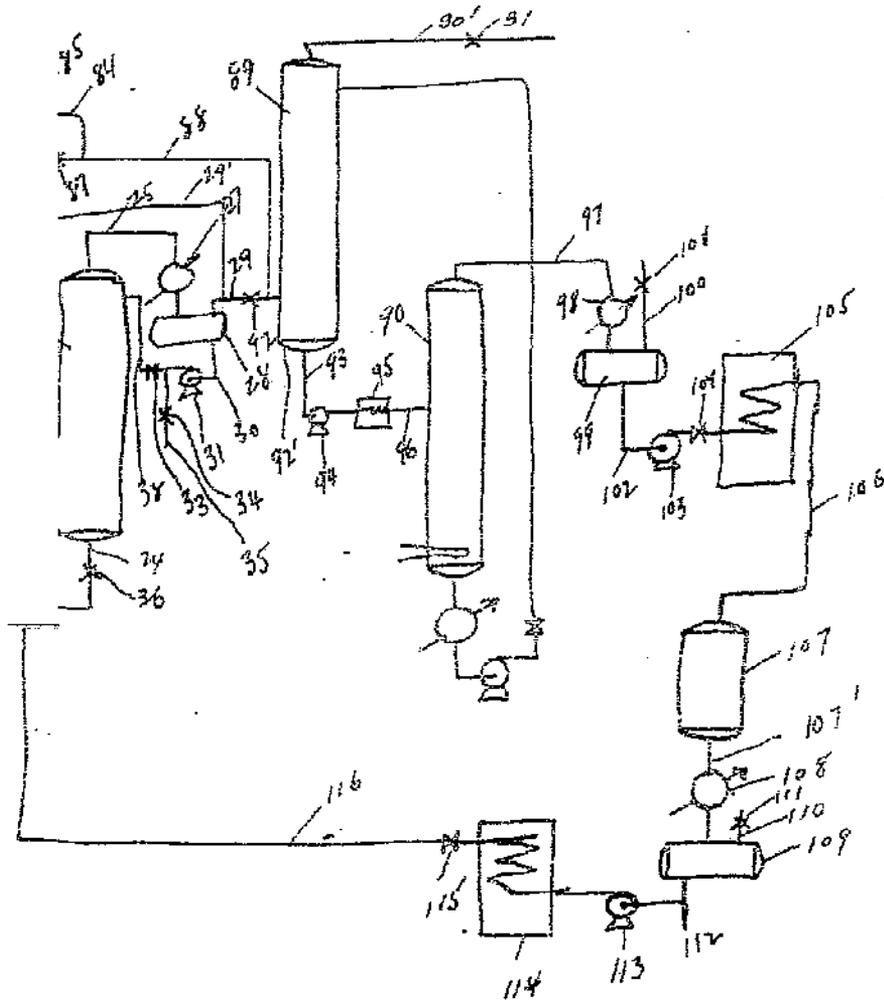
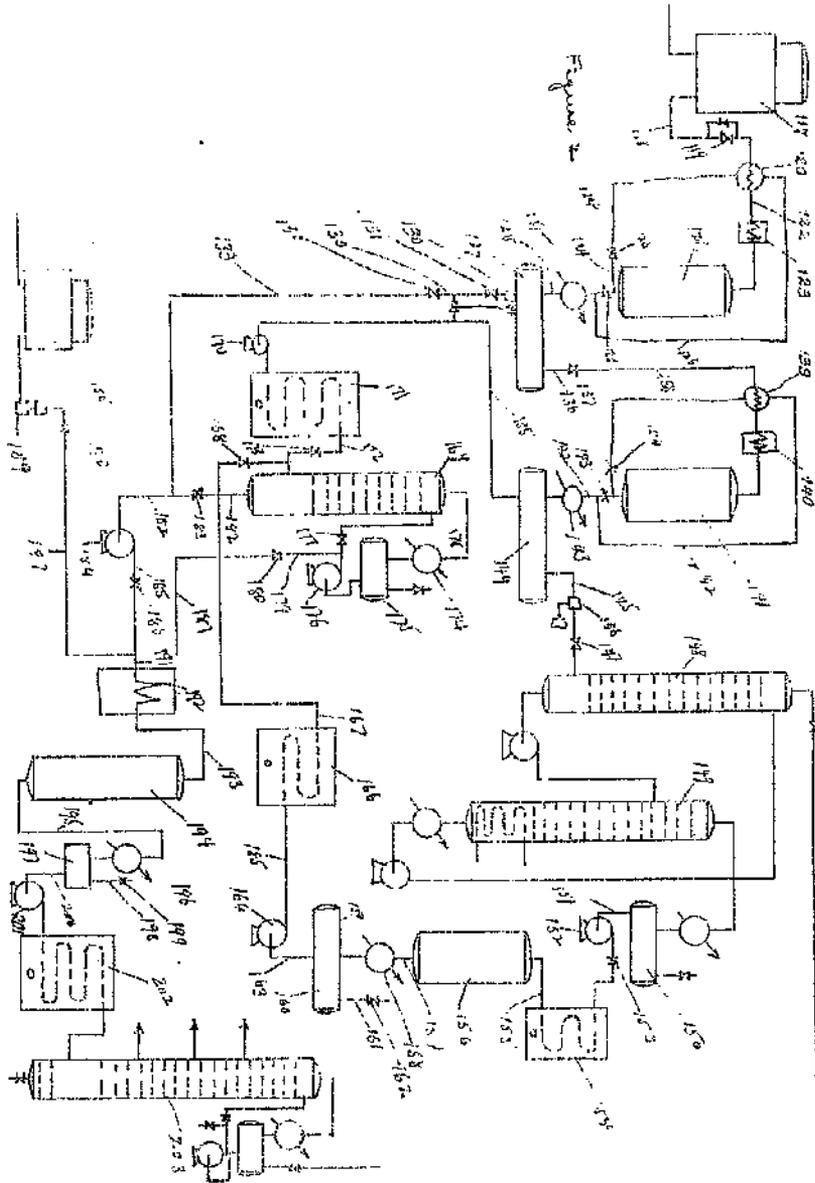


FIG. I.



London





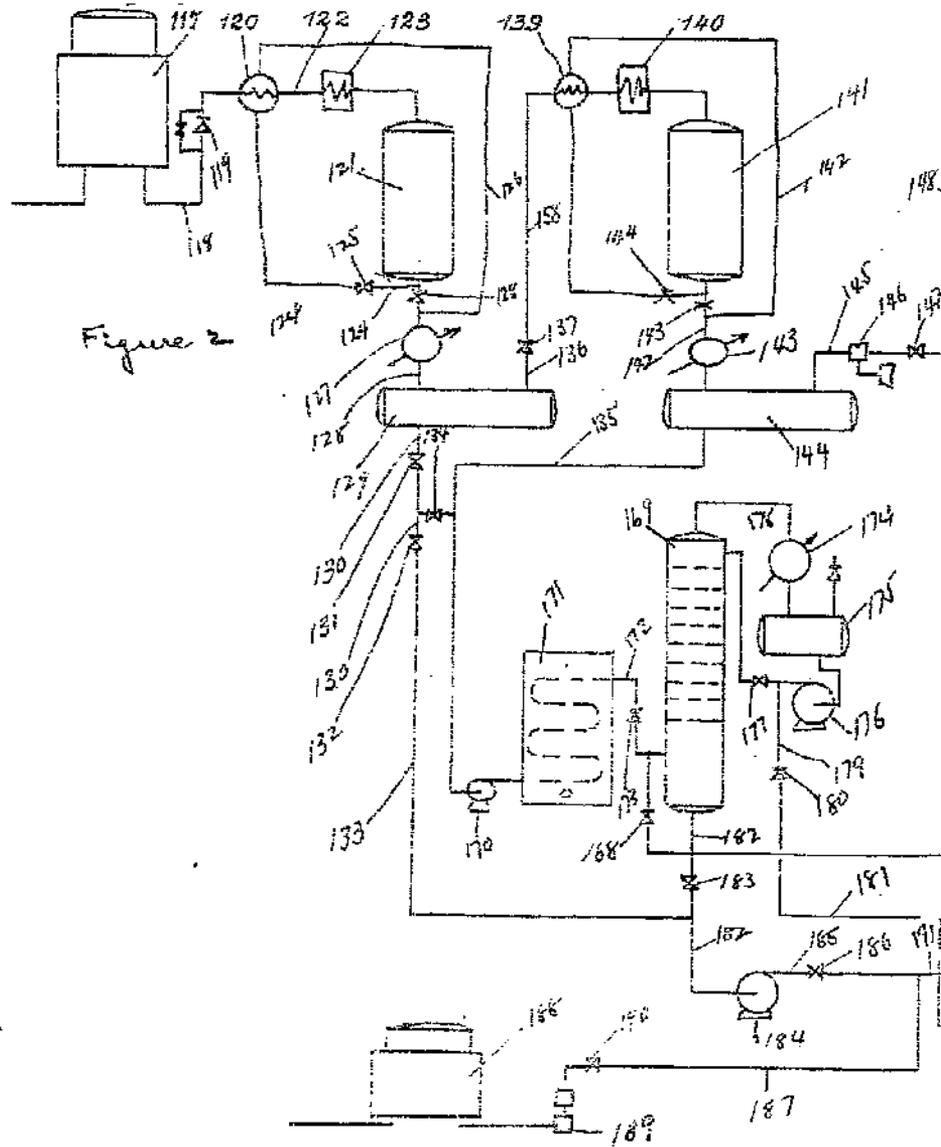


Figure 2

ic Oils Limited
dleston

2 planches. — Pl. II

