

BREVET D'INVENTION.

183)

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 832.038

Procédé de synthèse d'hydrocarbures liquides.

Société dite : THE M. W. KELLOGG COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 13 janvier 1938, à 15<sup>h</sup> 46<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 20 juin 1938. — Publié le 20 septembre 1938.

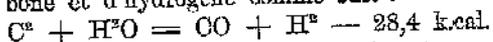
(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 26 janvier 1937. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à un  
procédé de synthèse d'hydrocarbures liqui-  
des et, plus particulièrement, à un procédé  
de conversion du méthane et hydrocarbures  
5 légers gazeux analogues en hydrocarbures  
convenant pour alimenter des moteurs.  
Il est bien connu dans la partie que les  
hydrocarbures gazeux tels que le propane,  
le butane et analogues peuvent être poly-  
10 mÉRISÉS pour donner des hydrocarbures  
liquides. Les hydrocarbures à plus bas point  
d'ébullition tels que le méthane et l'éthane  
sont difficiles à polymÉRISER. Dans le cas de  
ces hydrocarbures légers, la réaction de  
polymÉRISATION demande une quantité de  
15 chaleur tellement grande que la poly-  
mÉRISATION n'est pas réalisable industriel-  
ment. En outre, il est difficile de séparer  
ces matières sous une forme convenant pour  
la polymÉRISATION. Le résultat de ceci est  
20 que l'on perd journellement du méthane en  
quantité énorme à la fois dans les champs  
de production et dans les raffineries d'huile.  
Par exemple, dans le seul saillant du Texas,  
le bureau des mines des États-Unis a estimé  
25 que sur les 75.600.000 mètres cubes de gaz  
naturel produits journellement au début de  
1935, environ 60 % étaient perdus. Une  
grande partie de la perte se produit sur les  
forages au cours de la production lorsque  
30 de grandes quantités de gaz sont projetées

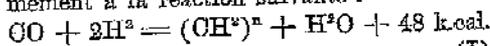
dans l'air. La législation récente a eu pour  
but de limiter le volume de gaz que l'on  
peut laisser échapper dans l'atmosphère.  
Du fait de cette limitation, les producteurs  
d'essence naturelle ont été obligés de limi-  
ter leur chiffre de production. Le gaz natu- 35  
rel est surtout du méthane, mais il contient  
aussi différentes quantités d'éthane, de pro-  
pane et d'azote. Chimiquement, le méthane  
est très stable. On peut surmonter cette  
inertie ou stabilité chimique avec une 40  
dépense d'énergie, mais, du fait du prix de  
l'énergie, la conversion du méthane en com-  
bustible liquide par polymÉRISATION reste un  
procédé académique.  
L'un des buts de la présente invention 45  
est de réaliser un procédé de synthèse  
d'hydrocarbures liquides à partir d'hydro-  
carbures gazeux, légers, à faible point  
d'ébullition, tel que le méthane. Pour la  
commodité, on va décrire l'invention en 50  
mentionnant le méthane, mais il doit être  
bien entendu que n'importe quels des hydro-  
carbures gazeux légers contenant trois ato-  
mes de carbone par molécule ou moins, con-  
vient pour la mise en œuvre du procédé. 55  
L'invention a encore pour objet de donner  
un procédé économique et réalisable in-  
dustriellement de conversion du méthane en  
hydrocarbures liquides convenant pour ali-  
menter les moteurs. 60

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

Fischer et Tropsch ainsi que d'autres ont 5 réalisé la synthèse d'hydrocarbures à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Dans le procédé Fischer-Tropsch, un combustible, ordinairement solide, tel que 10 du coke, du semi-coke ou de la houille, est soumis à une réaction par le gaz à l'eau en vue de donner un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène comme suit :



On purifie le gaz à l'eau ainsi formé pour 15 cuever le sulfure d'hydrogène et le soufre combiné organiquement de façon à éviter l'empoisonnement par le soufre du catalyseur utilisé dans l'opération. On fait alors réagir l'oxyde de carbone et l'hydrogène à 20 pression atmosphérique et à une température voisine de 200° de façon à donner des hydrocarbures liquides et de l'eau, conformément à la réaction suivante :



25

Les catalyseurs utilisés dans le procédé ci-dessus sont des mélanges de cobalt-thorium-kieselguhr ou de nickel, manganèse, 30 alumine, kieselguhr ou cobalt, thorium, cuivre, kieselguhr, préparés par réduction de nitrates métalliques au moyen d'hydrogène.

Si le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène soumis à la synthèse est pauvre 35 en hydrogène, il est nécessaire de travailler à des températures plus élevées et l'on obtient une plus grande proportion d'oléfines. Si le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène est riche en hydrogène, il est 40 nécessaire de travailler à des températures plus basses en vue d'éviter la production de méthane conformément à la synthèse du méthane de Sabatier.

Conformément à la réaction théorique de la sythèse de Fischer (I), il faut 45 deux volumes d'hydrogène en présence d'un volume d'oxyde de carbone. Les gaz n'ayant pas réagi ou inertes augmentent la dimension à la fois de l'installation de séparation et de celle de 50 réaction, étant donné que de plus grands volumes sont manutentionnés et la dilution détruit l'équilibre dans une mesure telle

que la vitesse de réaction est réduite et que la mesure dans laquelle la réaction s'effectue est plus faible qu'elle ne le serait si des 55 quantités théoriquement appropriées de constituants réactifs étaient présentes.

Dans la demande de brevet déposée aux Etats-Unis le 27 janvier 1937, sous le n° 122.613, on a décrit un procédé de 60 fabrication de gaz de synthèse à partir du méthane et autres hydrocarbures légers, gaz de synthèse dans lequel le rapport de l'oxyde de carbone à l'hydrogène est de 1 à 2 et ce gaz est, par conséquent, un 65 mélange théoriquement correct pour le soumettre à la synthèse de Fischer. On a, en outre, indiqué dans cette demande que ce procédé peut être continu.

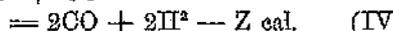
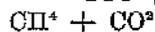
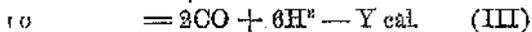
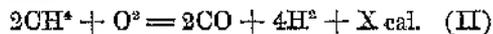
En général, la présente invention est 70 relative à l'oxydation de méthane en vue de faire des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène et la synthèse du gaz de synthèse ainsi fabriqué en vue de donner des hydrocarbures liquides, à l'aide d'un cata- 75 lyseur.

On va décrire l'invention en se référant au dessin annexé qui représente schématiquement un type d'appareil permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. 80

Du méthane provenant d'une source appropriée (par exemple d'une installation d'essence naturelle) passe par la canalisation 1 commandée par un robinet 2 et est 85 pompée, si cela est nécessaire, par une pompe 3, pour l'envoyer dans une tour de désulfuration 4. La tour de désulfuration peut être de n'importe quelle construction appropriée. Comme on le voit, le méthane passe en contre-courant par rapport à un 90 agent désulfurant ou d'absorption du soufre arrivant dans la tour 4 par la canalisation 5 commandée par un robinet 6 et il est retiré de la tour par la canalisation 7. On peut utiliser à cet effet la triéthanol- 95 amine, le phénolate de sodium, le diamino-isopropanol ou corps analogues. Si on le désire, on peut utiliser de l'hydroxyde de sodium ou des combinaisons des procédés ci-dessus, étant entendu que l'on peut utiliser 100 n'importe lequel des procédés de désulfuration connus dans la partie pourvue que la teneur en soufre du méthane soit réduite à environ 0,23 g. par mètre cube. Il est inté-

ressant d'enlever le soufre pour éviter l'em-  
poisonnement du catalyseur et de réduire  
ainsi la durée pendant laquelle l'installation  
peut fonctionner.

5 Si l'on examine maintenant les réactions  
indiquées dans la demande de brevet pré-  
citées :



15 Les réactions ci-dessus s'effectuent au  
voisinage de 930° en présence d'un cata-  
lyseur comportant du nickel déposé sur des  
argiles à forte teneur en alumine telle que  
l'argile réfractaire ou de l'alundum. Etant  
donné que la réaction II est exothermique et  
20 que les réactions III et IV sont endo-  
thermiques, les proportions de vapeur d'eau  
et d'oxyde de carbone peuvent être équil-  
brées par rapport à l'oxygène de telle sorte  
que l'on peut réaliser de façon continue la  
25 fabrication de gaz de synthèse à partir de  
méthane. On remarquera, en outre, que les  
équations III et IV donnent des quantités  
telles que le mélange résultant est du gaz  
de synthèse en proportions théoriquement  
30 correctes pour la synthèse Fischer-Tropsch.

On peut obtenir l'oxygène à partir de  
l'atmosphère par la procédé bien connu  
Linde ou procédé analogue. On peut utiliser  
l'air comme source d'oxygène, mais ceci  
35 nécessite le passage de grandes quantités  
d'azote dans l'installation, ce qui augmente  
le coût de la maintenance et de la fabri-  
cation. Il est entendu, évidemment, que l'on  
peut supprimer complètement l'oxygène et  
40 utiliser uniquement de la vapeur d'eau et de  
l'oxyde de carbone pour convertir le mé-  
thane en gaz de synthèse.

Sur le dessin, les chambres d'oxydation  
sont désignées par 8 et 9. Les chambres  
45 peuvent être en briques placées en damiers  
sur lesquelles est déposé le catalyseur ou si  
on le désire elles peuvent être garnies de  
lits de matières catalytiques à travers les-  
quels les gaz à traiter peuvent passer.  
50 La chambre 10 est une chambre de ré-  
chauffage. Les chambres 8, 9 et 10 sont  
amenées à la température de réaction désirée

à l'aide de gaz chauds et d'une combustion  
produite, par exemple, par un brûleur 11  
à combustion par surface. On ouvre des 55  
registres 12 et 13 et le brûleur à combustion  
par surface est mis en fonctionnement de  
façon à faire monter des gaz chauds de com-  
bustion dans la chambre 9; ils passent en-  
suite par le raccord 14, descendent dans la 60  
chambre 8, puis passent par le raccord 15,  
remontent dans la chambre de réchauffage  
10 et s'échappent par la cheminée 16. Lors-  
que les chambres ont été chauffées à la  
température désirée, c'est-à-dire de 990 65  
à 1100°, on arrête le brûleur et on ferme  
les registres 12 et 13. Le méthane désul-  
furé quitte une tour de désulfuration par  
le tuyau 18. L'oxygène venant de l'installa-  
tion d'oxygène 17 arrive dans le tuyau 18 70  
par une canalisation 19 commandée par un  
robinet 20. L'oxyde de carbone provenant  
d'une source appropriée arrive dans la  
canalisation 18 par une canalisation 21  
commandée par un robinet 22. La vapeur 75  
d'eau provenant d'une source appropriée  
pénètre dans la canalisation 18 par la  
canalisation 23 commandée par un robi-  
net 24. Le méthane, l'oxygène, la vapeur  
d'eau et l'oxyde de carbone passent dans la 80  
chambre de réchauffage 10 et sont ainsi  
amenés à la température de réaction de 810  
à 1100° par échange de chaleur avec la  
maçonnerie chaude qui se trouve dans la  
chambre. Le mélange de gaz réchauffés 85  
passe dans les chambres d'oxydation cata-  
lytiques 8 et 9 et les réactions II, III et IV  
ci-dessus décrites s'effectuent. Etant donné  
que lorsque l'on utilise de l'oxygène, de la  
vapeur d'eau et de l'oxyde de carbone, il est 90  
possible d'équilibrer la chaleur une fois que  
les chambres d'oxydation catalytiques ont  
été amenées à la température désirée, l'oxy-  
dation du méthane, pour donner du gaz de  
synthèse, peut s'effectuer de façon continue. 95  
Si l'on désire ne pas utiliser une installation  
de production d'oxygène, il est nécessaire  
d'avoir plusieurs chambres d'oxydation  
catalytiques, de façon à pouvoir en chauffer  
un jeu à la température de réaction pen- 100  
dant que les gaz circulent dans un autre jeu  
et l'on fait passer les gaz ensuite dans le  
jeu nouvellement chauffé, tandis qu'on  
chauffe l'autre, ainsi que cela est bien connu

dans le fonctionnement des fours à briques en damiers pour le chauffage.

Il est bien entendu que l'on retire de la chambre d'oxydation catalytique finale 9, par la canalisation 25, un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en proportion de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxyde de carbone. Ce mélange est à une température comprise dans la gamme ci-dessus indiquée. On fait passer ce mélange dans un refroidisseur 26, en échange de chaleur avec un agent de refroidissement arrivant par la canalisation 27, commandée par un robinet 28, et sa température s'abaisse à 190-220°, température à laquelle s'effectue la synthèse. Les gaz ramené à la température désirée quittent le refroidisseur 26 par la canalisation 29 et descendent dans la chambre de synthèse 30. Cette chambre de synthèse comporte des tubes 58 remplis de la matière de contact et elle est faite conformément à la demande de brevet français de la même demanderesse, de même date que la présente et ayant pour titre : « Perfectionnements aux chambres de contact ». La matière de contact peut comporter de l'argile poreuse ou du kieselguhr sur lequel sont déposés du nickel, du manganèse et de l'alumine ou bien du cobalt, du thorium et du cuivre de l'une des façons connues dans la partie, par exemple par réduction de composés réductibles des métaux.

La température de la réaction doit être soigneusement réglée entre des limites différant de 5°. Comme on peut le voir facilement en se reportant à l'équation I ci-dessus, la réaction est fortement exothermique. De façon à enlever la chaleur de la réaction et à maintenir la température de la réaction entre les limites nécessaires, les tubes contenant la matière de contact sont refroidis par un agent réfrigérant, par exemple de l'eau, qui pénètre dans la chambre de synthèse par la canalisation 31 commandée par le robinet 32. La vapeur d'eau ou autre agent de refroidissement sort de la chambre par la canalisation 33 et elle peut être utilisée dans une opération d'échange de chaleur, à un autre endroit de l'installation, par exemple dans des réchauffeurs 34 et 35. Les produits de la

réaction de synthèse sortent de la chambre de synthèse par la canalisation 36 et passent dans le condenseur 37 qui est refroidi par un agent réfrigérant arrivant par la canalisation 38 commandée par un robinet 39. Le mélange de gaz et de produits liquides formés par la synthèse est refroidi à une température d'environ 38° dans le condenseur 37 et il sort de celui-ci par la canalisation 40 pour aller dans un séparateur 41. L'oxyde de carbone et l'hydrogène non convertis quittent le séparateur par la canalisation 43 et sont de nouveau portés à des températures de 190 à 220° dans le réchauffeur 34, par échange de chaleur avec la vapeur arrivant par la canalisation 44 commandée par un robinet 45; il est entendu évidemment que la vapeur nécessaire pour cette opération peut être prélevée dans la canalisation 33 partant de la chambre de synthèse 30. Les gaz n'ayant pas réagi, ainsi portés à la température de réaction, quittent le réchauffeur 34 par la canalisation 46 et passent dans une deuxième chambre de synthèse 47 qui est de plus petite dimension que la chambre de synthèse 30, de façon à compenser la diminution de volume qui se produit à mesure que la réaction progresse. L'eau formée par la réaction peut être retirée du séparateur 41 par la canalisation 48. Les hydrocarbures, dont certains sont de l'essence bouillant dans la gamme des combustibles pour moteurs et dont certains sont des hydrocarbures plus lourds, quittent le séparateur 41 par la canalisation 49 et vont dans un collecteur 50.

Dans la chambre de synthèse 47, d'autres hydrocarbures sont formés par synthèse à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, la chaleur de la réaction étant enlevée par l'eau entrant dans la chambre de synthèse de l'échangeur de chaleur par la canalisation 51 commandée par un robinet 52, la vapeur d'eau sortant par la canalisation 53. Les gaz n'ayant pas réagi, les hydrocarbures liquides à l'état de vapeur et la vapeur d'eau formée sortent de la chambre de synthèse 47 par la canalisation 54 et les vapeurs d'hydrocarbure et la vapeur d'eau se condensent dans le condenseur 55 qui est alimenté en réfrigérant par la canalisation 56 commandée par un robinet 57 et elles vont, par la

canalisation 52, à un séparateur 60 d'où l'eau condensée sort par la canalisation 61 commandée par un robinet 62, les hydrocarbures liquides sortant par la canalisation 5 63 et allant dans le collecteur 50 et les gaz n'ayant pas réagi sortant du séparateur par la canalisation 64. Les gaz n'ayant pas réagi comportant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, sont chauffés dans un réchauffeur 10 35 qui est alimenté en agent de chauffage, par exemple en vapeur d'eau, par la canalisation 65 commandée par un robinet 66. Comme on l'a dit ci-dessus, la vapeur peut provenir d'une source appropriée quelconque, par exemple de la canalisation 53. 15 Dans le réchauffeur, les gaz n'ayant pas réagi sont portés à une température de 190 à 220°. Les gaz chauds quittent le réchauffeur 35 par la canalisation 67 et vont dans la troisième chambre de synthèse 68 qui est d'une construction analogue aux chambres de synthèse 30 et 47, mais de plus petite dimension pour tenir compte de la diminution de volume due à la réaction et à l'enlèvement des produits liquides. La division 25 de la matière de contact en trois parties constituée par les trois chambres de synthèse prolonge la durée du catalyseur, étant donné que cette façon de procéder par échelons supprime la formation de paraffine dure. En 30 outre, le rendement en hydrocarbure liquide est augmenté. La diminution du volume du gaz à mesure que la réaction progresse est sensible. En réduisant progressivement la 35 dimension des chambres de contact, la durée de contact dans les différents stades est maintenue pratiquement la même, de sorte que l'on peut réaliser facilement un procédé continu. La troisième chambre de synthèse 40 est refroidie comme précédemment par l'eau arrivant par la canalisation 69 commandée par un robinet 70 et la vapeur d'eau s'échappe par la canalisation 71. Les vapeurs d'hydrocarbures, la vapeur d'eau et le 45 gaz n'ayant pas réagi, sortent de la troisième chambre de synthèse 68 par la canalisation 72 et passent dans le condenseur 73 qui est alimenté en agent réfrigérant par la canalisation 74 commandée par un robinet 75. 50 Dans le condenseur 73, les produits sont refroidis à environ 38° et vont, par la canalisation 76, au séparateur 77 d'où l'eau est

retirée par la canalisation 78 commandée par un robinet 79 et les hydrocarbures liquides sortent par la canalisation 80 où ils sont 55 réunis avec les hydrocarbures liquides provenant des séparateurs 41 et 60, venant du collecteur 50 par la canalisation 81. Les hydrocarbures liquides sont alors pompés par la pompe 82 et refoulés dans la canalisation 60 83 pour aller au collecteur 84. Les gaz n'ayant pas réagi, sortant du séparateur 77 par la canalisation 85, contiennent certaines quantités d'hydrocarbures liquides à l'état de vapeur. En conséquence, ces gaz sont soumis 65 à une absorption de façon à enlever les constituants liquides. On peut utiliser n'importe quel système d'absorption approprié, par exemple du charbon de bois, ou faire l'absorption au moyen de liquide. Sur la 70 figure, on voit une canalisation 86 servant à faire passer les gaz sortant du séparateur 77 dans la tour d'absorption 86 dans laquelle les gaz sont lavés au moyen d'une huile d'absorption pauvre pénétrant dans la tour par 75 la canalisation 87. L'huile d'absorption riche sort de la tour 86 par la canalisation 88 et passe dans une tour de séparation 89 dans laquelle les hydrocarbures liquides sont séparés du milieu d'absorption par de la chaleur qui peut être fournie par une chaudière 80 90 alimentée en vapeur provenant d'une source appropriée par la canalisation 91 commandée par un robinet approprié. On sépare alors l'huile d'absorption des fractions d'hydrocarbure léger, la température 85 à la base de la tour étant réglée de façon que les fractions d'essence légère soient vaporisées. Celles-ci sortent de la tour 89 par la canalisation 92, elles se condensent dans le 90 condenseur 93 et vont, par la canalisation 94, dans un accumulateur 95. De celui-ci, une partie des fractions d'essence légère peut être enlevée par la canalisation 96 et est refoulée par une pompe 97 dans une canalisation 98 sous forme de reflux de façon à 95 régler la composition des fractions d'essence légère enlevée. Ces fractions d'essence légère peuvent être utilisées comme matières de mélanges pour fournir les produits d'extrémité légers désirés dans le produit final et amener ce dernier à avoir la spécification de 100 vapeur désirée. Ces fractions quittent l'accumulateur 95 par la canalisation 99 réglée

par un robinet 100. L'agent d'absorption séparé, qui peut être une huile d'hydrocarbures légère, est refoulée par une pompe 101 dans une canalisation 87 pour être réutilisée dans la tour d'absorption 86. Les gaz quittant le four d'absorption 86 par la canalisation 102, et qui peuvent constituer jusqu'à 20 % de la charge primitive, contiennent encore des hydrocarbures tels que du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane, du propylène, du butane, du butylène et des hydrocarbures plus lourds, ainsi que de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone n'ayant pas réagi et un peu d'anhydride carbonique.

Si l'on utilise l'air comme source d'oxygène dans l'étape d'oxydation, une quantité considérable d'azote est également présente. Ces gaz sont comprimés dans le compresseur 103 et passent dans une tour de récupération d'hydrocarbure 104, sous pression élevée. La tour de récupération d'hydrocarbure est réglée de façon que les hydrocarbures propane, propylène, butane et hydrocarbures plus lourds soient à l'état liquide et l'hydrogène, le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique et, dans certains cas, l'azote, soient à l'état gazeux. On fait passer un réfrigérant approprié dans le condenseur à reflux 105, au sommet de la tour de récupération d'hydrocarbures 104, par la canalisation 106 commandée par un robinet 107 et la température de la tour au sommet est réglée de façon que, sous la pression existant dans la tour de récupération de l'hydrocarbure 104, les fractions d'hydrocarbures ci-dessus soient liquéfiées et que les gaz : hydrogène, méthane, éthane, éthylène, oxyde de carbone, anhydride carbonique et azote quittent la tour par la canalisation 108 et puissent être conduits à l'installation d'extraction de l'azote et de l'anhydride carbonique 109, d'où l'anhydride carbonique et l'azote sortent par la canalisation 110 et l'hydrogène, l'oxyde de carbone et les hydrocarbures légers par la canalisation 111, étant entendu que le robinet 112 est fermé et les robinets 113 et 114 ouverts. Si on le désire, on peut éviter de passer dans l'installation d'extraction de l'azote et de l'anhydride carbonique en ouvrant le robinet 112 et fermant les robinets 113 et 114. Dans tous les cas, les gaz n'ayant pas réagi, débarrassés de

l'azote et de l'anhydride carbonique, passent dans le collecteur 115. Du collecteur 115, une partie des gaz n'ayant pas réagi peut passer par la canalisation 116, commandée par un robinet 117, pour aller, par une canalisation 25, à la chambre de synthèse 80, une partie peut passer par la canalisation 118 commandée par un robinet 119 pour aller avec les gaz n'ayant pas réagi dans le tuyau 42, par le réchauffeur 84 à la chambre de synthèse 47 et une partie peut passer, par la canalisation 120 commandée par un robinet 121 avec les gaz de la canalisation 84, à la chambre de synthèse 68. Il est prévu un raccord entre les canalisations 116 et 127 grâce auquel on peut amener les gaz n'ayant pas réagi à la chambre d'oxydation catalytique 10 au lieu de la chambre de synthèse. Les hydrocarbures liquéfiés provenant de la tour de récupération des hydrocarbures 104 sont refoulés par une pompe 122 dans une canalisation 123 et le collecteur 84 en se réunissant aux hydrocarbures liquides de synthèse provenant des séparateurs 41, 60 et 77.

Les hydrocarbures liquides se trouvant dans le collecteur 84 peuvent être envoyés en totalité ou en partie, par une canalisation 124 commandée par un robinet 125, à la tour de fractionnement 126 servant comme reflux. Une partie des hydrocarbures liquides peut également aller du collecteur 84, par la canalisation 126 commandée par un robinet 127, à l'évaporateur 128 de façon à aider à la séparation dans cet évaporateur, ainsi qu'on l'expliquera plus en détail ci-dessous. Les hydrocarbures plus lourds ou plus légers que ceux désirés peuvent être convertis par des méthodes thermiques pour donner des hydrocarbures désirés. La tour de fractionnement 126 fonctionne de façon que des hydrocarbures plus légers que ceux que l'on désire avoir dans le produit final, lequel sort de cette tour par la canalisation 129, aillent de la tour de fractionnement, par la canalisation 130, le condenseur à réfrigération 131, lequel est alimenté en réfrigérant à la canalisation 132 commandée par un robinet 133. La température est réduite à environ  $-40^{\circ}$ , de telle sorte qu'aux pressions existant dans le séparateur 134, les gaz refroidis non pondérables et les vapeurs qui

y arrivent par la canalisation 55 soient séparés de telle sorte qu'un liquide contenant les hydrocarbures ayant 3 et 4 atomes de carbone par molécule puisse en être retiré 5 par la canalisation 136. Les gaz comprenant les hydrocarbures plus légers parmi lesquels le méthane, sortent du séparateur par la canalisation 137 commandée par un robinet 138 et peuvent aller dans la canalisation 18 10 pour passer à l'étape d'oxydation des hydrocarbures gazeux légers ci-dessus mentionnée. Si on le désire, une partie de ces gaz peut s'échapper par la canalisation 139 commandée par un robinet 140. Les hydrocarbures 15 liquides plus lourds que ceux que l'on désire avoir sortent de la tour de fractionnement 126 par la canalisation 141 et sont refoulés, par une pompe 142, dans une canalisation 143 où ils se réunissent aux hydrocarbures 20 légers normalement gazeux qui peuvent comprendre le propane, le propylène, le butane, le butylène et certains hydrocarbures plus lourds, refoulés par une pompe 144 dans la canalisation 145 et, de là, dans la canalisation 25 143. Par suite, la canalisation 143 laisse passer les hydrocarbures plus légers que ceux que l'on désire avoir et les hydrocarbures plus lourds que ceux que l'on désire avoir, ce qui constitue la charge du four de 30 transformation ou de transition. Le four de transformation 146 peut être de n'importe quel type approprié et peut comporter par exemple un faisceau de tubes 147 chauffés surtout par la chaleur de convection et un 35 faisceau de tubes chauffés surtout par la chaleur rayonnée par le ou les brûleurs 149. Le four de transformation fonctionne de façon que les hydrocarbures soient chauffés à une température de l'ordre de 525°, les pompes 40 142 et 144 envoyant des hydrocarbures de façon qu'une pression de l'ordre de 70 kg. par cm<sup>2</sup> soit maintenue. Le robinet 150 à pression maintient la pression à cette valeur. Dans ces conditions de température et de 45 pression, il se produit une transformation des hydrocarbures plus lourds en hydrocarbures plus légers et des hydrocarbures plus légers en hydrocarbures plus lourds.

Les produits de la réaction de transformation 50 passent par la canalisation 151 dans un évaporateur 128 et sont amenés à l'état de vapeur d'hydrocarbures et d'huile non vapo-

risée dans un évaporateur 128 dans lequel une partie des hydrocarbures liquides provenant du collecteur 84 est amenée, par la 55 canalisation 126, pour aider à la séparation et assurer le refroidissement désiré. Etant donné que les hydrocarbures amenés sont pour la plus grande partie vaporisables à la température existant dans l'évaporateur 128, 60 ils forment une partie des vapeurs d'hydrocarbures quittant l'évaporateur 128 par la canalisation 152 pour aller à la tour de fractionnement 126. Les hydrocarbures lourds, qui sont à l'état liquide dans l'évaporateur, 65 sortent de l'installation par la canalisation 153 commandée par un robinet 154. Les hydrocarbures désirés quittent la tour de fractionnement par la canalisation 129 commandée par un robinet 155. Des fractions 70 d'hydrocarbures plus lourdes et autres peuvent, si on le désire, être retirées de la tour de fractionnement par la prise 156 commandée par un robinet 157 et la prise 158 commandée par un robinet 159. 75

Il y a lieu de remarquer que l'on a atteint de la façon ci-dessus les résultats de l'invention. On a réalisé un procédé de conversion du méthane et d'hydrocarbures gazeux légers, qui ne pouvaient pas être polymérisés 80 économiquement de façon normale, en hydrocarbures liquides susceptibles d'être utilisés comme combustibles pour moteurs.

Pour obtenir l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique nécessaire pour l'opération, 85 il peut être intéressant de convertir des hydrocarbures lourds tels que du goudron, du fuel oil ou de l'asphalte au moyen d'air ou d'oxygène.

Il est bien entendu que certaines caractéristiques principales ou secondaires peuvent être intéressantes et peuvent être utilisées à l'exclusion d'autres caractéristiques principales ou secondaires. Ceci rentre également 95 dans le cadre de l'invention. Il est en outre évident que différents changements peuvent être apportés aux détails de celle-ci tout en restant dans son cadre. Il est par conséquent bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux détails particuliers décrits 100 et représentés.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de conversion d'hydrocarbures gazeux légers en hydrocarbures liquides,

caractérisé par les points suivants ensemble ou séparément :

- 1° On soumet les hydrocarbures légers gazeux à l'action d'oxygène, en présence d'un catalyseur, à température élevée, de façon à faire un gaz de synthèse comprenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et on fait la synthèse de ce gaz pour donner des hydrocarbures liquides, en présence d'un catalyseur, à une température voisine de 200°;
- 2° Le gaz de synthèse est fait en soumettant les hydrocarbures gazeux légers à l'action d'oxygène en présence d'un catalyseur à des températures comprises entre 820 et 1100°;
- 3° Le catalyseur utilisé dans cette opération est un catalyseur au nickel;
- 4° Avant le traitement par l'oxygène, on soumet les hydrocarbures à une opération d'enlèvement du soufre;
- 5° Le gaz de synthèse est fait en soumettant les hydrocarbures gazeux légers à l'action de vapeur d'eau et d'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur à des températures comprises entre 820 et 1100°;
- 6° Le gaz de synthèse est fait dans les mêmes conditions en utilisant simultanément l'oxygène, l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau, les proportions d'oxygène et d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau étant telles qu'il se forme un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans lequel la proportion de l'oxyde de carbone à l'hydrogène est de 1 à 2 et l'on effectue la synthèse de cet oxyde de carbone et de cet hydrogène pour

donner des hydrocarbures liquides, en présence d'un catalyseur, à des températures comprises entre 190 et 220°, en enlevant la chaleur exothermique de la réaction de synthèse;

7° Après cette opération, on sépare les hydrocarbures liquides des gaz et on sépare ces gaz eux-mêmes en hydrogène et oxyde de carbone n'ayant pas réagi et en hydrocarbures gazeux lesquels sont soumis, en partie, à une conversion pyrolytique, on fractionne ces hydrocarbures gazeux convertis et on retire les hydrocarbures liquides de cette zone de fractionnement;

8° La conversion pyrolytique se fait à une température de l'ordre de 540° de façon à faire des hydrocarbures normalement liquides qui sont fractionnés;

9° Les gaz n'ayant pas réagi sont remis en circulation dans l'opération de synthèse;

10° On fractionne les gaz convertis pyrolytiquement avec les hydrocarbures liquides de synthèse préalablement séparés et l'on retire une partie du condensat de reflux de la zone de fractionnement, ce qui donne le produit final désiré, on retire la fraction la plus lourde et on la soumet à une conversion pyrolytique et les produits de cette conversion sont également fractionnés dans la zone de fractionnement;

11° Les hydrocarbures gazeux traités sont du propane ou des hydrocarbures plus légers.

Société dite : THE M. W. KELLOGG COMPANY

Par procuration :

BRANDON, SIMONOT et KURTZ.

The M. W. Kellogg Company

