

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 4.

N° 629.407

844

Procédé de traitement des combustibles liquides et solides et des produits bitumineux.

M. PAUL-GUSTAVE GRÉNÉ résidant en France (Seine).

Demandé le 28 avril 1926, à 16<sup>h</sup> 41<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 25 juillet 1927. — Publié le 9 novembre 1927.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un carburant analogue aux essences, carburant constitué par un mélange d'hydrocarbures saturés des séries grasse et cyclique, à partir de combustibles solides tels que houille, lignite, tourbe, ou de combustibles liquides tels que goudron de houille, pétrole brut, mazout, goudron de lignite, huiles minérales et végétales de toute nature, ou enfin à partir de produits bitumineux tels que schistes, grès, sables.

Le procédé, qui consiste à hydrogéner, par catalyse et sans pression, suivant les méthodes connues, les vapeurs bitumineuses provenant de la distillation à basse température des solides envisagés ou de la décomposition pyrogénée des liquides ci-dessus indiqués, après que ces vapeurs ont été débarrassées d'une façon continue des composés du soufre et de l'arsenic qui pourraient nuire aux catalyseurs, est caractérisé par le fait que l'épuration s'obtient par passage des vapeurs sur des oxydes de manganèse, d'étain ou de zinc et aussi par le fait que l'hydrogène nécessaire à la fixation catalytique est obtenu à l'état « naissant » grâce à la réduction de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur constitué par du « charbon activé » utilisé seul ou imprégné de carbonates alcalins ou

d'oxydes de métaux comme le nickel, le cuivre ou l'argent.

L'oxyde de carbone et la vapeur d'eau, qui servent à la préparation catalytique de l'hydrogène naissant, sont fournis le plus souvent dans le cas des combustibles solides, par les gaz de distillation eux-mêmes (c'est le cas notamment des combustibles inférieurs tels que lignites divers et tourbe); parfois, s'il s'agit de traiter un combustible relativement sec, la vapeur d'eau provenant de son humidité devient insuffisante et il y a lieu d'injecter le complément nécessaire, de préférence à l'état surchauffé, dans le récipient où se fait la distillation. Dans le cas des combustibles liquides et des produits bitumineux, la vapeur d'eau et l'oxyde de carbone n'existant pas dans les gaz de la décomposition pyrogénée ou de la distillation, devront être injectés tous deux chauds dans l'appareil de traitement, l'oxyde de carbone pouvant être introduit soit par, soit sous forme d'un gaz oxycarboné industriel quelconque (gaz pauvre, gaz de haut-fourneau, gaz à l'eau, gaz intégral, gaz d'éclairage, gaz de fours à coke, etc.), préalablement débarrassé de son hydrogène sulfuré.

Le mode opératoire est donc le suivant : le mélange chaud de gaz permanents, de vapeurs d'hydrocarbures et de vapeur d'eau, dès sa

Prix du fascicule : 5 francs.

sortie du four de distillation ou de pyrogénéation, est débarrassé des composés minéraux du soufre et de l'arsenic qui viendraient empoisonner rapidement les catalyseurs. Cette opération se fait en envoyant le mélange chaud à travers des caisses contenant des oxydes de manganèse, d'étain ou de zinc, et chauffées à une température déterminée, à laquelle les composés nuisibles sont décomposés en même temps qu'il se produit de l'hydrogène et des sulfures ou arséniures métalliques. Les caisses épurantes sont jumelées par paires, de façon que, pendant qu'un groupe de caisses, traversé par les gaz chauds, est en service d'épuration, l'autre groupe, traversé par un courant d'air ou d'oxygène, soit en cours de régénération, cette organisation ayant pour effet d'assurer une marche continue à l'opération d'épuration de la masse gazeuse à traiter. Le soufflage d'air ou d'oxygène, de préférence préalablement chauffés, à travers les caisses (qui ont été saturées de soufre) est un véritable grillage qui provoque la décomposition des sulfures et arséniures métalliques formés précédemment en donnant des composés oxygénés du soufre et de l'arsenic, composés que l'on peut recueillir sous diverses formes en vue d'une utilisation ultérieure de ces métaalloïdes.

En quittant les appareils d'épuration, le mélange gazeux toujours chaud est envoyé sur un catalyseur, chauffé entre 300 et 600° suivant les cas, et destiné à produire l'hydrogène naissant par réaction de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau, contenus l'un et l'autre dans le gaz soit dès sa formation, soit par injection concomitante de cette formation, ainsi qu'il est indiqué un peu plus haut. Ce catalyseur est constitué par du charbon activé utilisé seul ou servant de support à des carbonates alcalins ou à des oxydes de nickel, de cuivre ou d'argent et contenu dans une ou plusieurs caisses. L'hydrogène naissant ainsi produit vient s'ajouter à l'hydrogène naissant qui se forme sur les épurateurs et à l'hydrogène préexistant dans le gaz de distillation ou d'injection.

A la sortie de ce catalyseur, la masse gazeuse chaude contient en elle-même tous les éléments nécessaires à l'hydrogénation, sous leur forme la plus favorable, c'est-à-dire sous la forme d'hydrocarbures et d'hydrogène tous

à l'état naissant. Aussi cette masse gazeuse est-elle dirigée encore chaude sur des catalyseurs à métaux réduits, tels que nickel, cobalt, fer, etc., lesquels sont maintenus à la température voulue pour que l'hydrogénation se fasse suivant la méthode connue de M. Sabatier.

En sortant de ces catalyseurs, le mélange gazeux est envoyé à l'atelier de condensation : condensation par l'air, puis par l'eau, pour obtenir les produits lourds et moyens en même temps que les eaux ammoniacales, et ensuite lavage à l'huile ou absorption par le charbon activé pour condenser les produits légers.

Les gaz permanents qui ont traversé les appareils de condensation contiennent encore des produits non saturés tels que éthylènes, butylènes, propylènes, etc., produits qui sont avantageusement transformés en produits de valeur supérieure par l'adjonction moléculaire de radicaux organiques ou minéraux appropriés, après quoi les gaz restants sont utilisés pour le chauffage des divers appareils, ou peuvent être renvoyés dans le circuit au moyen d'un compresseur s'ils contiennent encore de l'oxyde de carbone.

Les hydrocarbures que l'on récolte à l'atelier de condensation appartiennent aux séries paraffinique et cycloparaffinique et se rapprochent des produits dérivés du pétrole naturel. Les hydrocarbures lourds et moyens seront distillés et l'on fera passer leurs vapeurs sur des caisses chauffées contenant de l'oxyde de cuivre en vue d'en éliminer les dernières traces de soufre organique. Après condensation, les produits seront redistillés et les vapeurs des parties lourdes seront soumises à une nouvelle hydrogénation catalytique avec hydrogène naissant afin de les alléger; cette opération se fera dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut, c'est-à-dire par passage desdites vapeurs mélangées de vapeur d'eau et d'un gaz oxy-carboné quelconque sur un premier catalyseur à charbon activé (éventuellement imprégné de carbonates alcalins ou d'oxydes de nickel, cuivre ou argent, et sur un deuxième catalyseur à métaux réduits (fer, nickel, cobalt) après lequel se fera la condensation. Finalement, l'on obtiendra dans chacune de ces condensations un carburant léger et pur, sans soufre, analogue aux essences.

Les composés oxygénés du soufre, obtenus dans la régénération des caisses d'épuration, pourront servir à traiter les eaux ammoniacales, recueillies lors de la première condensation, en vue de la fabrication de sulfite ou de sulfate d'ammoniaque.

Le dessin annexé représente, d'une manière tout à fait schématique, et à titre d'exemple seulement, un mode de réalisation d'une installation pour la mise en œuvre du procédé. Sur ce dessin :

1° *a* désigne le four de distillation ou de décomposition pyrogénée dans lequel se fait éventuellement l'injection de vapeur et de gaz oxycarboné;

2° *b* est le four d'épuration formé de deux moitiés semblables sur lesquelles le mélange gazeux passe alternativement;

3° *c* désigne la caisse qui contient le catalyseur fournissant l'hydrogène naissant;

4° *d* désigne la caisse qui contient le catalyseur hydrogénéant;

5° *e* est le réfrigérant où se fait la condensation par l'air;

6° *f* est le réfrigérant où se fait la condensation par l'eau;

7° *g* désigne le laveur à huile ou absorbeur au charbon activé;

8° *h* est le compteur de gaz en bout du circuit;

9° *i* est le compresseur qui sert à assurer la réintroduction du gaz dans le four *a*, comme l'indique la flèche 1, lorsque ce gaz contient encore de l'oxyde de carbone et qu'il y en a un excédent disponible après le chauffage des fours *a*, *b*, *c*, *d*, chauffage indiqué sur le schéma par les flèches 2, 3, 4 et 5;

10° *j* désigne le four de distillation des hydrocarbures lourds et moyens obtenus en *e* et *f*;

11° *k* est le four d'épuration des vapeurs sortant du four précédent;

12° *l* indique les appareils de condensation de ces mêmes vapeurs épurées;

13° *m* est l'appareil de fractionnement retenant les vapeurs condensées en *l*;

14° *n* désigne le four de décomposition pyrogénée des vapeurs lourdes sortant de l'appareil de fractionnement précédent, four dans lequel se fait l'injection de vapeur et de gaz oxycarboné;

15° *o* est le catalyseur à hydrogène naissant analogue à *c* et

16° *p* le catalyseur hydrogénéant analogue à *d*;

17° Enfin *q* désigne les appareils de condensation des vapeurs légères obtenues.

*h'* et *i'* sont un compteur et un compresseur, respectivement, jouant le même rôle que le compteur *h* et le compresseur *i*; les flèches 1', 2', 4' et 5' ont la même signification, respectivement, que les flèches 1, 2, 4 et 5.

#### RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé de traitement des combustibles solides et liquides et des produits bitumineux, en vue de la fabrication d'un carburant analogue aux essences, par hydrogénation catalytique des vapeurs bitumineuses provenant de la distillation ou de la décomposition pyrogénée des produits envisagés et débarrassés de leurs composés sulfureux, procédé plus spécialement caractérisé :

1° Par le fait que l'hydrogénation catalytique des vapeurs d'hydrocarbures a lieu par l'hydrogène naissant produit au sein même de la masse gazeuse;

2° Par le fait que l'hydrogène naissant est obtenu grâce à la réduction de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur au charbon activé seul ou au charbon activé imprégné de carbonates alcalins ou d'oxydes de nickel, de cuivre ou d'argent, l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau étant fournis par la distillation du produit traité ou par injection d'un gaz oxycarboné industriel quelconque et de vapeur d'eau dans l'appareil de pyrogénéation;

3° Par le fait que la masse gazeuse est débarrassée à chaud, avant son traitement catalytique, des composés minéraux sulfurés ou arseniés qu'elle contient, par passage dans des caisses chauffées contenant des oxydes de manganèse, d'étain ou de zinc;

4° Par l'application des moyens spécifiés sous 1° et 2° aussi bien à la préparation du carburant brut qu'à sa transformation en produit raffiné par allègement de ses constituants lourds.

PAUL-GUSTAVE GRENÉ.

Par procuration :  
DOM. CASALONCA.

