

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 705.845

444

Nouveau procédé de fabrication du pétrole par synthèse.

M. YVES CORNIC résidant en France (Seine).

Demandé le 18 novembre 1930, à 10^h 30^m, à Paris.

Délivré le 17 mars 1931. — Publié le 12 juin 1931.

On sait qu'il existe bien des procédés de fabrication de pétrole par synthèse mais ces procédés sont compliqués ou délicats et par suite le pétrole obtenu est d'un prix de revient élevé.

On a trouvé que chaque fois que l'hydrogène et l'oxyde de carbone se trouvent tous les deux à l'état naissant ils réagissent l'un sur l'autre pour donner du pétrole.

Pour avoir de l'hydrogène naissant on partira de l'eau et pour avoir de l'oxyde de carbone naissant on partira de l'acide carbonique.

En effet si on fait passer un mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau sur des métaux ou oxydes métalliques décomposant la vapeur d'eau et l'acide carbonique on a une condensation suivant la réaction : $n\text{CO}_2 + p\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (n + 2p)\text{O}$, $(n + 2p)\text{O}$ étant fixés sur le métal ou l'oxyde par oxydation.

Naturellement il ne faudra pas avoir un grand excès de vapeur d'eau sans quoi il y a grande formation d'hydrogène qui diluera l'hydrocarbure formé, rendra plus difficile sa condensation et surtout oxydera très vite le métal de contact.

Théoriquement pour avoir des hydrocarbures saturés $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (les plus riches en hydrogène) il faudra que :

$$2p = 2n + 2, \text{ soit.}$$

$$p = n + 1.$$

On s'arrangera donc pour avoir un mélange se rapprochant de ce mélange théorique.

Cette période de formation d'hydrocarbure étant une oxydation du métal qui devient alors inactif sera suivie d'une phase de réduction par tout gaz industriel réducteur (gaz de gazogène, de four à coke, de distillation de schistes bitumineux, de lignite, de distillation primaire du charbon, gaz naturel).

Comme dans cette réduction il se forme de l'acide carbonique et de l'eau on obtient ainsi le gaz à transformer en pétrole.

On a trouvé que cette réaction de la vapeur d'eau sur l'acide carbonique peut se faire en employant comme agents :

Du fer réduit ou divisé ou en copeaux ;

Des alliages : fer-cuivre, de fer et de manganèse, fer et chrome, etc.

Du charbon et du coke ;

Du cadmium, du zinc ;

Des oxydes de fer qui seront réduits en fer ;

Des oxydes de zinc, de cadmium, de manganèse, de cérium, de tungstène, etc., et d'une façon générale des métaux ou oxydes irréductibles décomposant la vapeur d'eau et l'acide carbonique, ces différents agents étant employés seuls ou mélangés et additionnés ou non de cuivre ou d'oxyde de cuivre, soit par mélange soit par dépôt

de cuivre sur le métal par voie chimique.

La réaction se fait à des températures variant de 350° à 700° et sous une pression de 0 à 100 kilos.

5 Ces agents de réaction peuvent être mis sur support, agglomérés ou rendus poreux par tout procédé connu afin d'avoir la surface de contact maximum.

10 Ils pourront être mélangés entre eux. On pourra les mélanger à des carbonates dissociables par la chaleur tels que carbonate de magnésie, de calcium, etc.

Exemple 1. — Dans des tubes en série contenant un alliage de fer et de cuivre ou 15 du fer sur lequel on aura déposé du cuivre (par trempage dans un bain de soi de cuivre) on fait passer vers 500° un mélange de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Il y a réaction condensation en pétrole brut. 20 Dès que le premier tube est oxydé on envoie ensuite en continu du gaz à l'eau ou tout autre gaz industriel réducteur donnant de l'acide carbonique et de l'eau et on 25 marche ensuite en continu en permutant les tubes d'entrée du gaz afin de finir toujours avec un ou plusieurs tubes à métal réduit. On pourra aussi bien partir directement du gaz industriel en les faisant passer sur un 30 mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre.

Pratiquement on fera passer les gaz industriels dans des tubes en série contenant les oxydes métalliques cités plus haut en s'arrangeant qu'il y ait toujours de l'oxyde 35 non réduit dans un ou plusieurs tubes afin d'avoir le gaz oxydé au maximum en acide carbonique et eau et en finissant par le ou les tubes à métal ou oxyde réduit, l'entrée des gaz se faisant par permutation circulaire des tubes au fur et à mesure de l'oxydation des corps réagissants (corps de 40 contact).

Suivant la constitution du gaz industriel on lui ajoutera soit de la vapeur d'eau soit

de l'acide carbonique afin d'avoir un mélange réactionnel se rapprochant de celui théorique. 45

On pourra d'ailleurs dans le mélange de gaz départ s'arranger pour avoir un léger excès de vapeur d'eau ce qui donnera de 50 l'hydrogène nécessaire à la saturation de l'hydrocarbure obtenu ce qui aura lieu par hydrogénation sur le nickel ou tout autre catalyseur hydrogénant. On n'aura pas à craindre d'intoxication du catalyseur hydro- 55 génant le soufre ayant été retenu par les métaux ou oxydes métalliques réagissants.

Quant ces derniers seront sulfurés on grillera le tout dans un courant d'air ce qui enlèvera tout le soufre et transformera 60 le tout en oxydes prêts à resservir.

Il va de soi que l'on épurera du mieux possible le gaz industriel.

On pourra aussi marcher en discontinu en faisant suivre les phases d'oxydation et 65 de réduction dans un seul ou plusieurs tubes en envoyant d'abord l'acide carbonique et l'eau en vapeur puis le gaz industriel réducteur et ainsi de suite.

RÉSUMÉ.

70 Procédé de fabrication de pétrole par synthèse caractérisé en ce que l'on part de gaz industriels que l'on oxyde en vapeur d'eau et acide carbonique sur des oxydes 75 métalliques qui ainsi réduits décomposent la vapeur d'eau en hydrogène et l'acide carbonique en oxyde de carbone lesquels se trouvant tous les deux à l'état naissant se transformant en pétrole, cette action se 80 faisant sous des pressions de 0 à 100 kilogs et à des températures de 350° à 700°, les corps de réaction étant des métaux ou des oxydes irréductibles qui à cette température 85 sont oxydés par la vapeur d'eau et l'acide carbonique.

Yves CORNIC,

rue du Maine, 14. Asnières (Seine).