

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

2724

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 784.742

Procédé et installation pour la fabrication d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides, ainsi que d'alcools.

MM. PUTIG (Jean, Jaime) et SUNEN BENEDED (Rafaël) résidant en France (Seine).

Demandé le 16 avril 1934, à 15<sup>h</sup> 35<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 6 mai 1935. — Publié le 23 juillet 1935.

Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 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 et une installation pour la fabrication d'hydrocarbures à l'état gazeux, liquide ou solide ainsi que d'alcools.

5 Le procédé en question est basé sur la synthèse des hydrocarbures ou des alcools à partir d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone et ce mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone est obtenu, conformément  
10 à l'invention, par réduction partielle de carbonates ou de bicarbonates alcalins, alcalino-terreux ou terreux, avec formation d'oxyde de carbone, et par réduction de la vapeur d'eau au moyen d'une partie de  
15 l'oxyde de carbone formé lors de la décomposition des carbonates ou bicarbonates ou par tous autres moyens de fabrication de l'hydrogène, notamment par électrolyse, par le moyen du gaz à l'eau, etc.

20 Les carbonates ou bicarbonates mis en œuvre pourront être d'une origine quelconque; ce seront notamment les carbonates de chaux naturels ou les bicarbonates obtenus au cours de la fabrication de la  
25 soude par le procédé à l'ammoniac à partir du sel marin.

La réduction partielle de ces carbonates ou bicarbonates est obtenue par l'action réductrice du carbone ou d'un métal. Le carbone  
30 est mis en œuvre sous forme de charbon,

d'anthracite, de lignite, de tourbe ou de coke de l'une de ces matières carbonacées ou encore de coke de pétrole ou de résidus inutilisables autrement d'hydrocarbures, ou bien encore sous la forme de gaz carbonés produits par 35 un gazogène. La vapeur d'eau est produite, de préférence, par la chaleur apparente contenue dans le produit solide de réduction partielle du carbonate ou du bicarbonate, par exemple celle de la chaux, si le carbonate mis  
40 en œuvre est du carbonate de chaux. Dans ce dernier cas, en dehors de la chaleur apparente de la chaux, produite par la réduction du bicarbonate, on pourra utiliser pour vaporiser une certaine quantité supplémen- 45 taire d'eau, la chaleur dégagée par l'hydratation de cette chaux.

Cette chaux peut, du reste, être transformée, si on le désire, en carbonate de chaux, par carbonatation au moyen de l'acide carbo- 50 nique devenu disponible dans l'un des stades de la fabrication des hydrocarbures, conformément à la présente invention. Dans ce cas, il y aura avantage à réduire le carbonate par le moyen de gaz carboné de four ou gazogène, 55 dépoussiéré et épuré, de manière à n'augmenter les impuretés de la matière première de base à chaque réduction du carbonate réintroduit dans le cycle, que de quantités assez faibles pour que l'adjonction de car- 60

Prix du fascicule : 5 francs.

bonate frais, pour compenser les pertes, ramène autant que possible le carbonate mis en œuvre à un degré de pureté constant, aussi voisin qu'il se pourra du degré de pureté initial, ceci afin de réduire les quantités de matières fraîches introduites dans le cycle au fur et à mesure de la fabrication.

L'action réductrice de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau est de préférence réalisée en présence d'un catalyseur connu métallique, alcalin, alcalino-terreux, etc. La silice ( $SiO_2$ ) légèrement alcalinisée, par exemple par de la soude ( $Na_2O$ ) est particulièrement indiquée dans la circonstance.

C'est l'acide carbonique, dégagé à ce stade de la fabrication, qui peut entre autres être réintroduit dans le cycle, sous forme d'agent de carbonatation de la chaux vive, produite par la réduction du carbonate de chaux ou comme agent de bicarbonatation du carbonate, provenant de la réduction partielle d'un bicarbonate utilisé comme matière première.

On peut aussi faire rentrer dans le cycle, en vue de cette carbonatation, l'acide carbonique provenant de la combustion des gaz non condensables produits lors de la formation des hydrocarbures ou des alcools.

La combinaison de l'hydrogène et du carbone de l'oxyde de carbone en vue de former les hydrocarbures ou les alcools a lieu suivant l'un quelconque des procédés connus avec intervention de catalyseurs. Comme on le sait, les catalyseurs varient suivant l'hydrocarbure ou l'alcool que l'on veut obtenir. C'est ainsi que pour obtenir en majorité du méthane, on mettra en œuvre, par exemple du nickel ou du cobalt légèrement alcalinisé; pour fabriquer de l'acétylène on utilisera, par exemple, du cuivre platinisé; pour produire des hydrocarbures liquides, on fera intervenir, par exemple, du fer alcalinisé, le tout aux pressions convenables reconnues les meilleures dans les procédés connus.

Pour obtenir les alcools, on fera intervenir par exemple le zinc comme catalyseur.

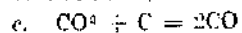
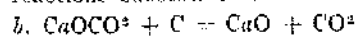
L'opération complète de fabrication des hydrocarbures ou des alcools, suivant le présent procédé, a donc lieu en trois phases principales à partir du carbonate ou du bicar-

bonate :

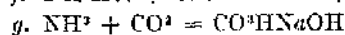
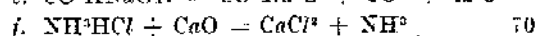
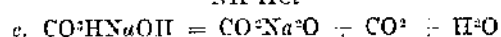
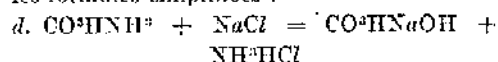
1<sup>o</sup> Réduction partielle du carbone ou de bicarbonate par le carbone suivant la réaction :



réaction qui peut être décomposée en deux réactions successives :



La production de l'oxyde de carbone pourra s'accompagner d'une production de carbonate de soude en combinant les réactions *a* ou *b* avec les réactions de fabrication de la soude par le procédé à l'ammoniaque suivant les formules simplifiées :



formules dans lesquelles  $CaO$  (équation *f*) est la chaux formée par la réduction partielle du carbonate de chaux initial. Tandis que suivant les formules *a* ou *b* *c* le résidu est de la chaux (qui peut être carbonatée par le  $CO_2$  en excès dans le cycle complet et rentrer dans la fabrication) le résidu suivant les formules *d* à *f* est du chlorure de calcium et il est obtenu en même temps un produit de grande valeur, le carbonate de soude, qui peut être transformé en soude caustique par la réaction  $CO_2Na_2O + H_2O + CaO = CaOCO_2 + NaOH$ .

2<sup>o</sup> Obtention de l'hydrogène par les moyens connus ou par l'action réductrice de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau suivant la réaction :



3<sup>o</sup> Synthèse des hydrocarbures ou des alcools au moyen du mélange  $CO + H$  par passage de ce mélange sur des catalyseurs appropriés aux résultats que l'on désire obtenir.

Cette synthèse sera effectuée par tous moyens connus en mettant en œuvre les catalyseurs propres à obtenir soit des hydrocarbures (gazeux, liquides ou solides) soit des alcools.

Les gaz incondensables pourront soit être vendus comme tels, soit être utilisés dans le cycle en partie comme combustible pour la réduction du carbonate de chaux et en partie

pour d'autres chauffages notamment la distillation des produits liquides formés. L'acide carbonique formé par cette combustion pourra être utilisé pour carbonater la chaux des réactions a ou b si on veut la faire rentrer dans le cycle.

L'appareillage objet de l'invention se trouvera décrit ci-après, en même temps qu'un exemple de réalisation d'une fabrication d'hydrocarbures conformément à l'invention, description faite avec référence aux dessins annexés dans lesquels :

Fig. 1, 2, 3 et 4 représentent schématiquement, à petite échelle, partie en élévation et partie en coupe verticale, les différentes portions d'une installation complète de fabrication d'hydrocarbures conformément à l'invention ;

Fig. 5 est une vue analogue d'une variante d'une portion de l'installation ;

Fig. 6 est une vue d'ensemble montrant le groupement des fig. 1 à 4 ou 1 à 5.

L'installation représentée aux dessins est prévue pour l'obtention d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides, ces derniers étant plutôt un sous-produit de la fabrication.

Supposant que l'on ait comme matières premières du carbonate de chaux (pierre calcaire tendre) et du charbon à faible teneur en cendres, on broie le carbonate et le charbon, soit séparément, soit ensemble, dans le broyeur 1. La poudre obtenue, dont on peut régler à volonté la grosseur, est envoyée par le tuyau 2 et la trémie 3 dans le four vertical de réduction 4. Ce four est une cornue 5, chauffée par une enveloppe 6 au moyen de gaz qui brûlent dans cette enveloppe et qui y sont amenés par un régulateur 7. La proportion du mélange : carbonate-charbon est, par exemple, de 10.000 kgs. de carbonate pour 1.300 kgs de charbon. La réduction est effectuée à une température inférieure à 1.200°C. et fournit d'une part de la chaux qui tombe dans une chambre de refroidissement 8 formant, en combinaison avec une enveloppe 9, une chaudière dans laquelle est amenée de l'eau qui est vaporisée par la chaleur abandonnée par la chaux. Cette dernière, refroidie par exemple à 400°C est évacuée par une trappe 10 et est, par exemple, transportée dans des

chambres de carbonatation 11, 11<sup>a</sup>, 11<sup>b</sup>, etc. en communication avec une cheminée de tirage 12.

L'oxyde de carbone formé dans la cornue 8 s'échappe par le tuyau 13, est dépoussiéré dans le séparateur de poussières 14, puis est soumis à une épuration physique et chimique dans les épurateurs 15, 16 et 17. Il y est débarrassé de ses impuretés, notamment de l'acide carbonique non réduit et du soufre provenant du charbon. Cette épuration est réalisée dans ces appareils par tous procédés connus.

L'oxyde de carbone épuré passe par le tuyau 18 dans le mélangeur 19 qui reçoit par le tube 20 la vapeur d'eau formée dans la chaudière 9. Le mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, qui se trouve à ce moment à une température de 400°C. passe par le tuyau 21, dans le four de réduction 22 composé de tubes verticaux 23 remplis des catalyseurs (par exemple  $\text{SiO}_2$ ) propres à assurer la réduction de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone et à donner lieu à la formation d'une certaine quantité d'hydrogène. Le mélange d'hydrogène et d'acide carbonique résultant de la réaction de réduction se rend par le tuyau 24 à l'appareil d'épuration 25, 26, 27 où l'hydrogène est séparé de l'acide carbonique, par exemple par liquéfaction de ce dernier. Si la séparation de l'acide carbonique est faite à l'état gazeux, ce gaz est envoyé par le tuyau 28, raccordé alors directement au tuyau 29, aux chambres 11, 11<sup>a</sup> etc., afin d'y assurer la carbonatation de la chaux vive qui y est déposée. Le gaz carbonique peut être séparé aussi à l'état solide, tout au moins en partie, sous forme de carbonate, en traversant une colonne de carbonatation 30 dans laquelle on produit par exemple du carbonate d'ammoniaque. Le résidu d'acide carbonique gagne la conduite 29 par le tuyau 31.

L'hydrogène libre est refroidi dans le serpentin 32 et, sous l'effet de la pompe aspirante et foulante 33, est envoyé par le tuyau 34 dans un gazomètre régulateur 35.

Soixante dix pour cent environ de l'oxyde de carbone produit par le four 4 est utilisé pour la fabrication de l'hydrogène ; les trente pour cent restants sont envoyés de

l'épurateur 17 par le tuyau 36 dans un gazomètre régulateur 37. Par les tuyaux 38 et 39 respectivement, la pompe 40 à débit gradué aspire les proportions voulues et réglées d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Le mélange ainsi formé est injecté dans les tours de catalyse 41, 42, 43 qu'il traverse soit en parallèle, soit en série, aux pressions et températures appropriées, suivant que l'on désire obtenir en majorité un hydrocarbure déterminé ou plusieurs genres d'hydrocarbures. Chaque tour 41, 42, 43 est formée d'un tube en matière qui est inerte aux gaz et aux liquides qu'elle contient, par exemple en ciment armé ou en métal approprié, et qui contient les catalyseurs donnant lieu aux réactions voulues entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

Les hydrocarbures liquides formés se rendent par le tuyau 44 à la citerne de dépôt 45 d'où ils sont repris pour une distillation fractionnée. Cette distillation a lieu dans l'appareil 46 auquel les produits liquides sont envoyés par le tuyau 47, la pompe 48 et le tuyau 49. Le foyer de chauffage de l'appareil à distiller 46 est représenté schématiquement par une rampe à gaz 50. Les vapeurs de distillation se rendent par le tuyau 51 à la colonne de fractionnement 52, 53, 54 d'où les produits fractionnés passent par les tuyaux 55, 56, 57 dans un groupe réfrigérant 58, 59, 60 d'où ils s'écoulent par les tuyaux 61, 62, 63, 64 dans les citernes 65, 66, 67, 68 d'où ils sont repris pour épuration complémentaire si nécessaire, ou pour utilisation. Ils sont par exemple pompés par des tuyaux tels que 69 dans des wagons citernes 70 pour expédition, ou bien ils sont mis en fûts 71.

Les résidus de distillation de la chaudière 46 sont évacués par la vanne 72 et la bouteille 73 dans le canal d'évacuation 74.

Les gaz combustibles qui ont échappé à la réaction dans les tours 41, 42, 43 ainsi que ceux provenant des diverses autres parties de l'appareil, notamment ceux issus des citernes telles que 68, sont rassemblés dans un gazomètre 75 par un tuyau 76 et servent au chauffage de différentes parties de l'appareil, entre autres au chauffage de la rampe 50 de l'appareil de distillation 46,

au moyen du tuyau 77, et au chauffage de l'appareil de réduction 4, au moyen du tuyau 78. Ils peuvent être au préalable débenzolés par l'action de charbons actifs 55 ou par tout autre procédé connu dans les appareils connus représentés en 79, 80, 81, 82, à la fig. 5.

L'acide carbonique provenant de la combustion de la rampe de chauffage 50 est par exemple envoyé par la vanne 83 et le tuyau 84, raccordé au tuyau 29, aux chambres de carbonatation 11, 11<sup>a</sup> etc.

A titre d'exemple, on peut indiquer qu'on obtient au moyen du présent procédé un gaz formé de 70 0/0 d'hydrogène et de 30 0/0 d'oxyde de carbone à partir de carbonate de chaux, gaz appelé ici gaz « Suñén », pour le distinguer des autres gaz produits jusqu'à ce jour pour la fabrication des hydrocarbures par synthèse. Ce gaz, traité par le cobalt légèrement alcalinisé, utilisé comme catalyseur et à une température de 50°C. à une vitesse de 40 m<sup>3</sup> de gaz à l'heure, par m<sup>3</sup> de catalyseur, a donné un mélange d'hydrocarbures contenant :

CH <sub>4</sub> .....	27,4 0/0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	6,6 0/0
« Gazols » (carbures gazeux supérieurs) .....	10 0/0
Benzine .....	37,6 0/0
Huile lourde .....	17,5 0/0
Paraffine .....	1,6 0/0

Les gaz dénommés « Gazols » sont formés par le Méthane, l'Éthane, le Butane, et, en plus petites quantités, l'Éthylène, le Propylène et le Butylène.

Le liquide récupéré après traitement au charbon actif était limpide comme l'eau, d'odeur désagréable et de densité 0,6814 à 15°C.

Dans le cas de la fabrication des alcools, l'appareillage est sensiblement le même sauf que les tours de catalyse 41, 42, 43 peuvent être réduites à une seule tour. Les proportions en CO et en H<sub>2</sub> du mélange qui doit entrer en réaction sont amenées au voisinage de 50 0/0 pour chacun des constituants, cette proportion étant réglée en ne faisant intervenir qu'une plus faible proportion de CO dans la réaction sur H<sub>2</sub>O que dans le cas de la fabrication des hydrocarbures.

La pression de formation des alcools variera

de 50 kgs à 100 kgs. par cm<sup>2</sup> suivant les catalyseurs utilisés, le catalyseur le plus efficace à l'heure actuelle paraissant être le zinc.

RÉSUMÉ.

- 5 L'invention a pour objet :
  - 1° Un procédé de fabrication d'hydrocarbures ou d'alcools consistant essentiellement à réduire partiellement un carbonate ou un bicarbonate alcalin, alcalino-terreux ou terreux, au moyen d'un réducteur métallique ou d'un réducteur carboné, solide ou gazeux, la réduction étant poussée jusqu'à l'obtention d'un gaz riche en oxyde de carbone que l'on fait réagir en présence d'un catalyseur aux températures et pressions voulues, pour l'obtention d'hydrocarbures ou d'alcools, avec de l'hydrogène provenant soit d'une source quelconque, soit de la réduction de la vapeur d'eau par une partie de l'oxyde de carbone formé.
  - 2° Une variante de ce procédé suivant laquelle, dans le cas où l'on met en œuvre du carbonate de chaux, la chaux provenant de la réduction partielle du carbonate est combinée avec du chlorhydrate d'ammoniac de façon à former du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, ce dernier étant combiné, pour former du bicarbonate d'ammoniaque, avec de l'acide carbonique provenant de la décomposition de bicarbonate de soude formé en même temps que le chlorhydrate d'ammoniac mentionné plus haut par la réaction de chlorures sur le bicarbonate d'ammoniaque précité, les produits de cette première partie du procédé étant de l'oxyde de carbone, du carbonate de soude et du chlorure de calcium.
  - 3° Dans le procédé ci-dessus ou sa variante, le fait :
    - 40 a. D'utiliser une plus ou moins grande quantité de l'oxyde de carbone produit pour réduire une plus ou moins grande quantité de vapeur d'eau, de manière à obtenir les proportions voulues d'oxyde de carbone et d'hydrogène pour la production d'hydrocarbures ou d'alcools;
    - 45 b. De transformer le carbonate de soude obtenu dans la variante ci-dessus en soude caustique par l'action de la chaux rési-

- duelle;
- 50 c. De séparer l'acide carbonique non transformé de l'oxyde de carbone et de l'utiliser pour carbonater la chaux résiduelle et de faire rentrer dans le cycle le carbonate de chaux ainsi obtenu.
- 55 d. De séparer l'acide carbonique de l'hydrogène formé par réduction de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone et d'utiliser cet acide carbonique pour carbonater la chaux résiduelle et de faire rentrer dans le cycle le carbonate de chaux ainsi obtenu;
- 60 e. De mettre en œuvre, pour la carbonatation de la chaux résiduelle, l'acide carbonique provenant de la combustion des gaz ou d'une partie des gaz incondensables résultant de la production des hydrocarbures ou des alcools;
- 65 f. D'utiliser, pour le chauffage de l'appareil de réduction du carbonate et éventuellement pour les opérations de fabrication du carbonate de soude ou de la soude, les gaz incondensables produits lors de la formation des hydrocarbures et des alcools;
- 70 g. De mettre en œuvre la chaleur apparente de la chaux formée par la décomposition du carbonate ou du bicarbonate, pour vaporiser l'eau dont la vapeur est réduite par l'oxyde de carbone pour l'obtention de l'hydrogène.
- 75 4° Une installation pour la production d'hydrocarbures ou d'alcools caractérisée essentiellement par la combinaison d'un four à réduction partielle de carbonates ou de bicarbonates, d'un jeu d'épurateurs séparateurs pour la séparation et la purification de l'oxyde de carbone, d'une chaudière productrice de vapeur d'eau, d'un mélangeur en proportions voulues d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, d'un four de réduction de la vapeur d'eau par l'oxyde de carbone, d'un séparateur d'acide carbonique, d'un mélangeur en proportions voulues d'hydrogène et d'oxyde de carbone, d'une ou plusieurs tours de production des hydrocarbures ou des alcools par catalyse, d'une installation de distillation fractionnée et de rectification des hydrocarbures ou des alcools, le tout étant combiné avec les tuyauteries nécessaires pour le raccordement des différents appareils et l'utilisation des gaz et des calories résiduels 100

pour la carbonatation éventuelle de la chaux produite, pour les chauffages nécessaires.

5<sup>e</sup> La combinaison avec une telle installation d'une installation de débénzolage

des gaz incondensables.

Jean-Jaime PUIG

Rafael-Simen BENEDED.

Fig. 1

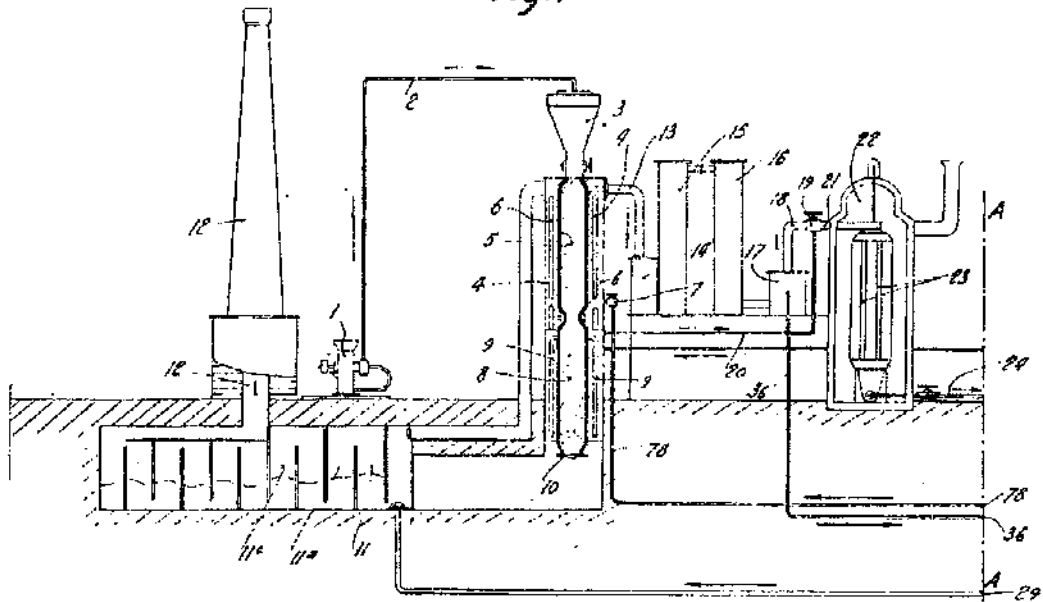


Fig. 2

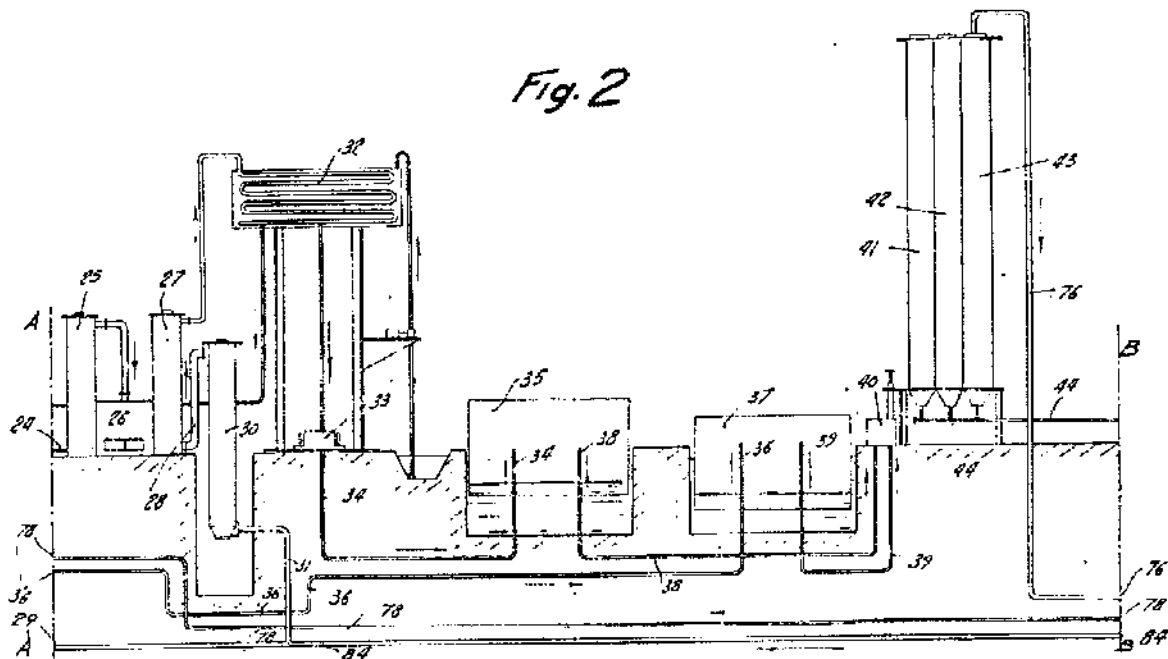




Fig. 3

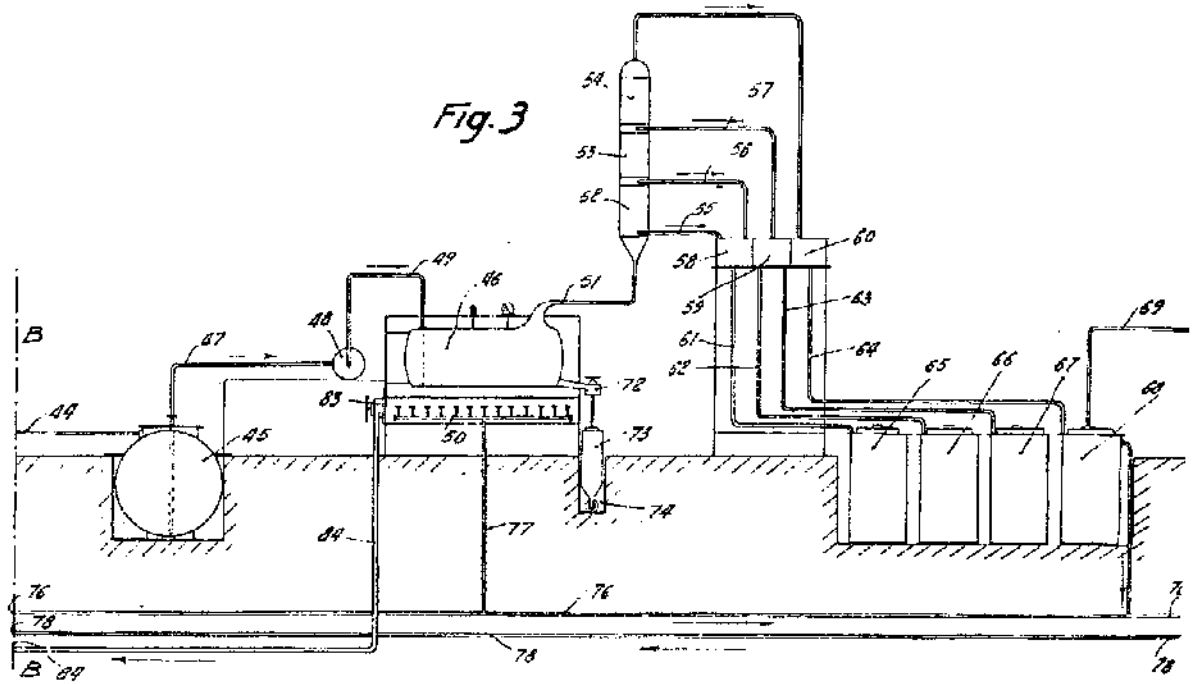


Fig. 4

Fig. 5

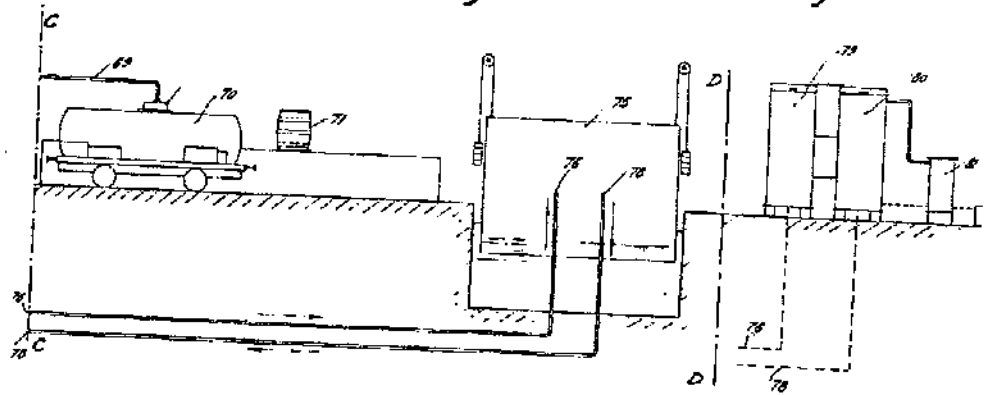


Fig. 6

