

Direction Générale du Commerce

SERVICE

DIRECTION
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

N° 438.756



BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques, des Classes Moyennes et du Ravitaillement

Vu la loi du 24 mai 1854;

Vu le procès-verbal dressé le 20 avril 1940 à 13 h.

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE

Article 1. — Il est décerné à Société Internationale des
Combustants & des Industries Chimiques "Brevets
Consolidés", S^{te} P^{te} O^{ne} Holding, 10, Place de Louvain, à
Bruxelles, rep. par M^r E. Heemssens, à Bruxelles,
un brevet d'invention pour : Procédé et dispositif pour la
fabrication synthétique d'hydrocarbures.

Article 2. — Ce brevet lui est décerné sans examen préalable, à ses risques et périls
sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exac-
titude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 mai 1940.

Au nom du Ministre et par délégation:

Le Directeur chef de service

Le Directeur Général du Commerce,

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
DES CLASSES MOYENNES ET DU RAVITAILLEMENT
BREVET d'invention n° 438756

DEMANDE DÉPOSÉE, le 28 IV. 1940
BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 31 V. 1940



BREVET D'INVENTION

Société dite :

SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES CARBURANTS & DES INDUSTRIES CHIMIQUES
"BREVETS CONSALVO" - Société Anonyme Holding.

Procédé et dispositif pour la fabrication synthétique d'hydrocarbures.

(Inventeur : Attilio CONSALVO)

Lorsqu'on se propose de fabriquer synthétiquement des hydrocarbures par action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone, on rencontre de sérieuses difficultés pour produire, dans des conditions économiques acceptables, sous le double point de vue : frais d'installation et frais d'exploitation, les masses énormes dont on a besoin d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Ainsi, le charbon - matière première de départ - doit être préalablement débarrassé de toutes les matières volatiles; puis, il est utilisé pour décomposer la vapeur d'eau; enfin, les gaz ainsi produits, et dont la teneur en hydrogène et oxyde de carbone dépend de la méthode opératoire, doivent être soigneusement purifiés dans le but d'assurer une bonne conservation de l'activité des catalyseurs employés pour la synthèse.

Dans le but d'obtenir directement un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans le rapport demandé par la synthèse, et lorsque les conditions d'exploitation le consentent,

on a introduit à la base des gazogènes, avec la vapeur d'eau, les gaz provenant de fours à coke.

L'équilibre thermique des gazogènes est assuré ou par chauffage externe ou par introduction d'une quantité suffisante d'oxygène.

Enfin, il faut remarquer qu'il est impossible de conduire la synthèse de façon à avoir des composés à poids moléculaire ne s'écartant pas trop l'un de l'autre; de ce fait on obtient des hydrocarbures qui sont des gaz permanents à la température ordinaire, des liquides à point d'ébullition très différent, et enfin des produits solides qui encrassent le catalyseur et le mettent lentement hors d'usage.

Pour toutes ces raisons l'appareillage d'une fabrique d'hydrocarbures synthétiques résulte très compliqué, coûteux, et de conduite difficile.

Le procédé formant l'objet de la présente demande de brevet, tout en réduisant énormément la consommation de charbon, simplifie considérablement l'appareillage et sa conduite, et par conséquent assure la possibilité d'atteindre les conditions indispensables pour faire de la fabrication des hydrocarbures synthétiques une industrie capable de s'affirmer.

1) Production de l'oxyde de carbone.

Tout d'abord il faut remarquer que le présent procédé diffère de tout autre utilisé jusqu'à ce jour par le fait que, dans le but de simplifier et de réduire les opérations de purification des gaz à envoyer à la synthèse, le charbon n'est jamais mis en présence de vapeur d'eau.

La production de l'oxyde de carbone se fait donc d'une façon complètement indépendante de la production de l'hydrogène.

Le charbon, avant d'être brûlé, passe par deux phases bien distinctes établies sur la considération suivante: si on chauffe du charbon, de n'importe quelle qualité, en laissant monter

régulièrement la température, on note d'abord un effet de séchage - l'humidité part sous forme de vapeur -; puis se dégagent les matières volatiles : gaz divers, essence, goudron, etc...

A partir d'une certaine température - qui varie un peu suivant la qualité du charbon - généralement comprise entre 450 et 500°, le charbon ne dégage plus que du méthane et de l'hydrogène absolument purs, exempts de soufre, même si le charbon en contient encore une quantité très appréciable.

Dans la première phase le charbon est donc chauffé dans une enceinte suivant la qualité, jusqu'à environ 450/500°.

Les produits de la distillation sont séparés comme d'ordinaire. Les gaz permanents, méthane, éthane, propane, butane, pentane, éthylène et homologues supérieurs, etc... sont dépurés soigneusement et puis utilisés comme il sera dit par la suite.

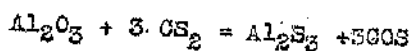
Successivement le charbon est porté dans une seconde enceinte de 450/500° à environ 1000/1100°; pendant cette deuxième phase il se développe du méthane et de l'hydrogène absolument purs, utilisés comme il sera dit par la suite.

Le charbon est enfin brûlé moyennant oxygène de façon à obtenir de l'oxyde de carbons.

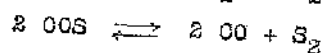
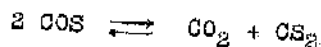
La purification de cet oxyde de carbone s'effectue de la façon suivante: les gaz, à la sortie de la chambre de combustion, et par conséquent encore suffisamment chauds, traversent une enceinte où est convenablement logé du coke et de l'alumine.

Le soufre éventuellement présent dans les gaz est, jusqu'à son complet épuisement, continuellement reconduit par le charbon à l'état de sulfure de carbons.

On a d'abord:



L'oxysulfure de carbone donne ensuite lieu aux deux équilibres suivants:

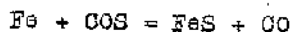


Enfin, le coke présent, étant donné la température, réduit l'anhydride carbonique et transforme le soufre en sulfure de carbone.

Une nouvelle quantité d'alumine est alors transformée en sulfure, et ainsi de suite, de façon que tout le soufre est retenu sous forme de sulfure d'aluminium, tandis qu'une partie du coke présent brûle aux dépens de l'oxygène de l'alumine pour donner de l'oxyde de carbone.

Le sulfure d'aluminium est très stable, même à la température du four électrique, à l'action des agents réducteurs, tels que : oxyde de carbone, charbon, carbure de calcium, etc...

La présence de fer ou d'oxyde de fer, ne gêne nullement; au contraire, on peut employer avec avantage de l'alumine naturelle; le fer, étant donné la haute température et la présence de coke, est mis en liberté avec production d'oxyde de carbone, ensuite il réagit avec l'oxysulfure de carbone suivant la relation:



et avec le soufre, suivant la relation:



Le sulfure d'aluminium permet, le cas échéant, de récupérer par la suite le soufre sous forme d'autres sulfures ou d'hydrogène sulfuré.

2) Production de l'hydrogène.

Ce procédé diffère aussi très nettement de tout autre procédé connu pour tout ce qui se rapporte à la production de l'hydrogène nécessaire à la synthèse.

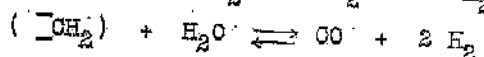
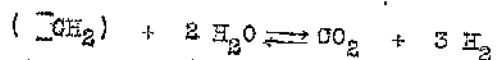
Le traitement auquel est soumis le charbon avant d'être brûlé pour produire de l'oxyde de carbone, donne lieu à la production de différents produits qui peuvent trouver un débouché rémunérateur et que par conséquent il serait anti-économique de brûler, par exemple: éthylène et homologues supérieurs, essence, goudron, etc...; la partie restante, constituée essentiellement par un mélange de méthane, éthane, propane, butane, pentane, etc.

est utilisée, après purification, pour produire de l'hydrogène.

Les produits de la synthèse peuvent aussi se partager en deux parties, l'une constituée par les produits qu'on se propose d'obtenir, et l'autre constituée par tous les autres produits qui, fatalement, accompagnent une telle production.

Cette partie est destinée, comme la précédente, à la production de l'hydrogène.

Jusqu'à présent, lorsqu'on se propose de produire de l'hydrogène moyennant la décomposition d'hydrocarbures, on réalise une des réactions suivantes:



où, comme toujours, (---CH_2) représente un anneau de la chaîne des hydrocarbures.

Pour que la vitesse de réaction et le rendement soient acceptables, il fallait employer des catalyseurs et une quantité de vapeur d'eau plusieurs fois supérieure à la quantité demandée théoriquement par les réactions chimiques.

Suivant le présent procédé, la décomposition est effectuée moyennant l'oxygène fourni par un oxyde métallique, qui est ainsi réduit à métal; successivement le métal est reconduit à l'état d'oxyde moyennant eau.

Tout particulièrement s'adapte entre autres à cette manipulation le zinc. Dans ce cas, la décomposition des hydrocarbures s'effectue comme suit:

a) $(\text{---CH}_2) + \text{ZnO} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{Zn}$ - en moyenne 68.000 cal.
et, ensuite:

b) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2 + 30.000 \text{ cal.}$

3) Purification des gaz.

Il est utile de remarquer que l'hydrogène ainsi produit n'a pas besoin d'être purifié si on a purifié les gaz provenant de la première phase de distillation du charbon, car les gaz provenant de la deuxième phase, ainsi que ceux provenant de la syn-

thèse, tout comme l'oxyde de carbone, sont déjà complètement purs.

Les gaz provenant de la première phase de distillation du charbon, suivant sa qualité, peuvent atteindre de 75/150 m³ par tonne de charbon mis en oeuvre, c'est donc cette seule quantité qui doit être soumise à la purification chimique.

Par contre, avec les procédés connus - puisqu'une tonne de charbon donne environ 2000 m³ de gaz - il faut soumettre à la purification une quantité environ 20 fois supérieure.

4) Quantités de chaleur dégagée et absorbée, et leur compensation.

Dans ce qui précède on a examiné les caractéristiques du procédé par rapport à la préparation des gaz purs destinés à la synthèse.

Il faut maintenant examiner de quelle façon, suivant ce procédé, sont reliées entre elles thermiquement les différentes manipulations dans le but d'assurer le plus haut rendement thermique.

Tout d'abord il faut remarquer que parmi les manipulations susdécrites il y en a une - combustion du charbon pour produire de l'oxyde de carbone - fortement exothermique, et une - réduction de l'oxyde de zinc dans le but de produire une partie de l'hydrogène - qui est fortement endothermique.

La composition des gaz qui alimentent la synthèse est approximativement la suivante : $2 \text{ CO} + \text{H}_2$; l'hydrogène provient de trois sources distinctes :

- a) distillation préalable du charbon avant sa combustion;
- b) décomposition, moyennant oxyde de zinc, d'une partie des hydrocarbures provenant soit de la distillation préalable du charbon, soit de la synthèse;
- c) oxydation du zinc moyennant eau.

Chaque tonne de charbon mise en oeuvre peut donner de 15 à 25 (et même plus) kilos d'hydrogène.

Dans les calculs qui suivent on prendra comme base le mini-

mm, soit 15 kilos par tonne.

D'autre part, on peut admettre que chaque tonne d'hydrocarbures sortie du cycle de production contient en moyenne 160 kilos d'hydrogène.

Si on désigne par X la quantité, en tonnes, d'hydrocarbures dont il faut disposer pour produire la quantité d'hydrogène nécessaire à la synthèse, on peut écrire :

$$160 (1+X) = 2x160. X + 15.c$$

où c indique, en tonnes, la quantité de charbon consommée par tonne d'hydrocarbures sortie du cycle.

Comme première approximation on peut donner à c la valeur 3. Dans ce cas $X = 720$ kilos.

Le poids d'hydrogène contenu dans cette quantité d'hydrocarbure est de 115 kilos, soit 57.500 grammes molécule.

La réaction a) permet de calculer la chaleur nécessaire, puisqu'elle nous indique que la production de chaque gramme molécule d'hydrogène demande 68 Cal.

Pour produire 57.500 gr. molécule d'hydrogène il faudra donc une consommation de chaleur de :

$$57.500 \times 68 = 3.910.000 \text{ Cal.}$$

La quantité totale d'hydrogène qu'il faut porter à la synthèse pour chaque tonne de produits retirés du cycle (dans la pire des hypothèses, c'est à dire en supposant que l'on n'emploie pas, pour produire l'hydrogène, aussi une partie des hydrocarbures provenant de la distillation préalable du charbon) est de 275 kilos (160 + 115) soit 137.500 gr. molécule; et par conséquent les grammes molécule d'oxyde de carbone portés à la synthèse pour chaque tonne de produits retirés du cycle, atteignent 275.000 (c'est à dire deux fois 137.500).

La décomposition de 57.500 gr. molécule d'hydrocarbures par l'oxyde de zinc, donne 57.500 gr. molécule d'oxyde de carbone; il faut donc en produire 217.500 (c'est à dire 275.000 moins 57.500).

Puisque pour chaque gramme molécule d'oxyde de carbone produit, moyennant combustion du charbon, on a une production de 29,3 Cal., la chaleur disponible sera de :

$$217.500 \times 29,3 = 6.370.000 \text{ Cal.}$$

avec un excédent de 2.460.000 Cal. sur la quantité de 3.910.000 Cal. demandée par la réduction de l'oxyde de zinc.

Une caractéristique importante du présent procédé consiste dans les moyens mis en oeuvre pour réaliser un parfait échange de chaleur entre la réaction qui en développe - combustion de charbon - et la réaction qui en absorbe - réduction de l'oxyde de zinc.

Dans ce but, l'énergie thermique disponible lors de la combustion du charbon est utilisée pour réduire une certaine quantité d'anhydride carbonique à l'état d'oxyde de carbone. A cet effet, on introduit dans la chambre de combustion, avec l'oxygène, la quantité calculée d'anhydride carbonique capable d'absorber, en se dissociant, la chaleur disponible, compte tenu des pertes. Pour chaque gramme molécule d'anhydride carbonique se réduit d'un demi gramme molécule la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion.

Toute la quantité de chaleur disponible - tenu compte des rendements pratiques - est ainsi obtenue à l'état potentiel sous forme d'une quantité supplémentaire d'oxyde de carbone. Cette quantité supplémentaire est séparée de la quantité destinée à la synthèse et brûlée, avec oxygène, pour fournir la chaleur nécessaire à la réduction de l'oxyde de zinc. L'anhydride carbonique produit retourne dans le cycle, c'est à dire est refoulé dans la chambre de combustion du charbon.

On a intérêt d'introduire toute la quantité d'oxygène demandée par le cycle au moment de la combustion de l'oxyde de carbone; tous les gaz résultant, constitués par un mélange d'anhydride carbonique et d'oxygène et de traces d'oxyde de carbone, sont dirigés alors dans la chambre de combustion du

charbon.

La consommation de chaleur dépassera de peu celle occasionnée par la chaleur entraînée par la partie de l'oxyde de carbone dirigée vers la chambre de purification et destinée à la synthèse, à condition que les conduites soient isolées convenablement.

On a vu que pour chaque tonne d'hydrocarbures sortie du cycle, on a environ 217.500 gr. molécule d'oxyde de carbone provenant directement de la combustion; à la température de 1200° cette quantité entraîne une consommation de chaleur de :

$$28 \times 0,245 \times 217.500 = 1.490.000 \text{ Cal.}$$

Même en supposant les pertes par irradiation du circuit de l'ordre de 5%, soit environ 320.000 Cal., et sans tenir compte que le charbon entre en combustion quand il a déjà atteint la température de 1100°, l'excédent de chaleur disponible est largement suffisant.

La chaleur sensible de l'oxyde de carbone destinée à la synthèse assure la marche de la distillation préalable du charbon.

Au besoin, des échangeurs de chaleur sont prévus partout où il sera possible, entre autre pour assurer le pré-chauffage de l'oxygène et des hydrocarbures à décomposer par l'oxyde de zinc.

5) Production de l'oxygène.

On a disponible, pour produire de l'énergie mécanique, la chaleur développée par l'oxydation du zinc - environ 1.700.000 calories - et la chaleur développée par la synthèse - environ 8.700.000 calories-, soit, au total 8.400.000 calories par tonne de production.

Cette source d'énergie est largement suffisante pour assurer la marche de tout l'appareillage - dont la consommation en force motrice peut être évaluée à 200/300 Kwh par tonne de production - et pour produire, moyennant liquéfaction de l'air, la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion du charbon - ce qui exige une consommation en force motrice évaluée à 1300 Kwh par tonne de production d'hydrocarbures sortie du cycle.

La préparation de l'oxygène donne, comme sous-produit, environ $2.500 \times 5,8 = 9.500$ m³ d'azote, qui peuvent trouver aisément un emploi rémunérateur.

La petite quantité d'azote inévitablement entraînée avec l'oxygène, ainsi que la petite quantité d'azote qui est encore fixée sur le charbon lors de la combustion, restent bloquées dans l'enceinte de purification de l'oxyde de carbone par le sulfure d'aluminium présent.

6) Régularisation de la température des gaz destinés à la synthèse.

Le procédé diffère aussi très nettement de tout autre connu pour tout ce qui se rapporte à la façon de réaliser la synthèse.

Les gaz, ainsi qu'il a été dit, parviennent à la synthèse de deux sources différentes : la combustion du charbon et la décomposition d'une quantité adéquate d'hydrocarbures.

Au moment de leur production ces gaz sont très chauds : leur chaleur est utilisée pour le chauffage préalable des matières qui doivent entrer en réaction et enfin pour produire de la vapeur; de cette façon leur température est abaissée jusqu'à environ 50° au dessus de la température à laquelle doit s'effectuer la synthèse, après quoi les gaz sont passés dans une chambre assez vaste où une masse de liquide de qualité appropriée - par exemple hydrocarbures à haut point d'ébullition - est tenue en énergique mouvement.

Dans cette chambre les gaz subissent une rigoureuse égalisation de leur température à la température de réaction.

Cette opération est d'une importance capitale car la bonne marche de la synthèse repose toute sur la constance absolue de la température, et cette constance ne peut pas être atteinte si la synthèse est alimentée avec des gaz dont la température n'est pas rigoureusement égale à la température de synthèse.

La régularisation de la température est obtenue de la façon suivante : la masse liquide des chambres d'égalisation de la température est constamment renouvelée.

De la quantité sortie on sépare une petite quantité, par exemple les 5%, que l'on chauffe à une température sensiblement supérieure à la température de la chambre d'égalisation, par exemple 50° au dessus; la partie restante est au contraire refroidie de façon à enlever du circuit la quantité de chaleur qui, au fur et à mesure, est abandonnée dans la chambre d'égalisation par les gaz.

Une petite partie de la masse ainsi refroidie, par exemple une quantité égale à celle prélevée précédemment, donc les 5%, est ultérieurement refroidie dans la même proportion qu'on avait chauffé l'autre partie, donc en suivant l'exemple, cette partie subit un refroidissement ultérieur d'environ 50°.

De cette façon la masse sortie de chaque chambre d'égalisation est divisée en trois parties :

- a) un vingtième environ est chauffé à une température plus élevée que la température de la chambre (par exemple 50° en plus);
- b) dix-huit vingtièmes environ sont refroidis de façon à abandonner à l'extérieur la quantité de chaleur enlevée aux gaz;
- c) un vingtième environ est refroidi à une température plus basse que la température à laquelle est refroidie la partie b) (par exemple 50° plus bas).

La partie b) est constamment refoulée dans la chambre d'égalisation, tandis que l'introduction de la partie a) et c) est commandée par l'entremise d'un régulateur de température.

Si la température dans la chambre d'égalisation dépasse la valeur voulue, on introduit une partie du liquide c); si au contraire la température n'atteint pas la valeur voulue, on introduit une partie du liquide a).

Les parties des liquides a) et c) qui n'ont pas d'utilisation se déversent dans la masse b) avant qu'elle soit soumise

au refroidissement.

L'introduction et la sortie du liquide s'effectuent en différents points de la chambre d'égalisation, de façon que, étant donné le brassage énergétique, la température soit rigoureusement constante.

Avant de rentrer dans les chambres d'égalisation de la température, les gaz peuvent être dépurés électriquement des poussières qu'ils entraînent, ou bien les chambres d'égalisation peuvent fonctionner en même temps comme dépurateur; dans ce cas, tout ou partie de la masse liquide sortie est à son tour dépurée mécaniquement avant d'être réintroduite dans la chambre d'égalisation.

Les chambres d'égalisation sont isolées thermiquement de façon à éviter, autant que possible, toute perturbation extérieure.

7) Synthèse.

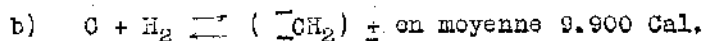
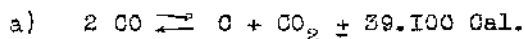
A la sortie des chambres d'égalisation les gaz sont portés directement à une chambre de catalyse.

Celle-ci fonctionne de la même manière que les chambres d'égalisation, et la température est réglée de la même façon, c'est-à-dire par circulation de la masse liquide présente, avec les artifices sus-décrits pour atteindre une très rigoureuse constance de la température.

Le liquide à employer pour cette fonction peut être constitué, comme dans le cas précédent, par des hydrocarbures à point d'ébullition assez élevé.

Ce liquide porte en suspension les catalyseurs dont il sera question ci-dessous.

Dans la chambre de catalyse ont lieu les deux réactions suivantes, qui n'ont évidemment de signification que pour autant qu'elles sont prises ensemble et considérées comme indivisibles:



Le catalyseur est constitué par un mélange de métaux du quatrième groupe, avec fer et cuivre, fixés sur un support approprié,

par exemple poudre de farine fossile, le tout mélangé avec oxydes et sels organiques des dits métaux, avec oxyde de zinc et d'aluminium, ce dernier ayant aussi fonction de support, et pouvant être substitué avantageusement par des terres à blanchir.

La solubilité de l'hydrogène dans l'hydrocarbure support du catalyseur favorise la réaction b),

Une pression élevée n'est pas nécessaire, étant donné la grande activité présentée par le carbone au moment de sa libération de l'oxygène, et l'emploi du catalyseur en grandes masses.

Cet emploi massif du catalyseur ne représente pas une charge économique, étant donné que, contrairement à ce qui se réalise lorsqu'on opère l'hydrogénation de la houille, ici on n'a pas de cendres à éliminer, ni d'autres résidus solides à sortir de réaction, et de ce fait sont éliminées les causes de perte du catalyseur.

8) Séparation des produits de la synthèse.

Les produits de la synthèse sont:

- a) l'anhydride carbonique;
- b) un mélange de gaz combustibles;
- c) des hydrocarbures liquides ou en solution.

A la sortie de la chambre de catalyse les gaz constitués par un mélange de a) et de b) sont refroidis. On sépare ainsi, s'il y a lieu, la partie qui pourrait être condensée.

Ensuite, on élimine l'anhydride carbonique par une des méthodes connues; par exemple par absorption moyennant une solution à 50% de triéthanolamine qui, par chauffage, abandonne l'anhydride carbonique absorbé et redevient apte à en absorber des nouvelles quantités.

Cet anhydride carbonique peut trouver un emploi rémunérateur, pour effectuer par exemple des carbonatations; pour fabriquer de la glace sèche par exemple.

Les gaz résiduels sont, ainsi qu'il a été dit sous 2, destinés à la production de l'hydrogène.

Sauf buts spéciaux, on peut régler la température et la pression dans la chambre de catalyse de façon que la quantité des gaz disponibles pour la production de l'hydrogène corresponde à la quantité dont on a besoin, tenu compte de l'apport dû à la distillation préalable du charbon.

De la partie du liquide sortie de la synthèse qu'on doit chauffer pour s'en servir, comme il a été dit, dans le but de régulariser la température de la chambre de catalyse, on retire, par distillation, les produits de la synthèse plus volatiles de l'hydrocarbure support du catalyseur.

Si la régularisation de la température est bien effectuée, avec des écarts qui ne dépassent pas un demi degré centigrade, la production d'hydrocarbures à haut poids moléculaire peut être presque complètement évitée, si leur production ne constitue pas le but de la synthèse.

De temps en temps un renouvellement partiel de la masse en circulation donne la possibilité d'éliminer les produits à poids moléculaire plus élevé de l'hydrocarbure support.

9) Consommation de charbon par tonne de produit.

Il a été ci-dessus déterminé que pour une tonne de produit il faut 275.000 gr. molécule d'oxyde de carbone, dont 217.500 produits par la combustion du charbon après élimination des matières volatiles, et 57.500 par décomposition d'hydrocarbures provenant de la synthèse.

La consommation de carbone est donc de:

$$217,5 \times 12 = \text{Kgs. } 2.710$$

Si nous supposons d'avoir à faire à un charbon anthraciteux, de bonne qualité, avec 5% de matières volatiles et 5% de cendres, les 2.710 Kgs. de carbone prévus comme consommation correspondent à 3.000 Kgs de charbon.

La valeur donnée en première approximation à g (troisième alinéa: dans la page 7) correspond donc assez bien si on suppose -

comme il a été admis - de ne tirer profit que de seulement 15kgs. d'hydrogène par tonne de charbon mise en oeuvre.

Quelle que soit la teneur en matières volatiles du charbon on sait qu'on peut toujours compter sur environ 300 m³ de gaz par tonne et jusqu'à 1000°.

Puisque 15 kgs. d'hydrogène ne représentent qu'environ 166 m³, restent encore environ 134 m³ de gaz ou vapeurs qui ne devraient représenter qu'environ 36 Kgs. si, ainsi qu'il a été supposé, les matières volatiles n'étaient que 5%.

Dans ce cas, il faudrait en conclure que le poids moléculaire moyen des 134 m³ résiduaire serait inférieur à 6, ce qui n'est pas possible sans admettre dans ces gaz encore de l'hydrogène libre en assez grande quantité.

On peut donc conclure que l'hypothèse de 15 kgs. d'hydrogène par tonne de charbon mise en oeuvre ne s'accorde pas avec l'hypothèse de seulement 5% de matières volatiles, mais que, dans ce cas, la quantité d'hydrogène sera beaucoup plus importante.

La consommation de 3 tonnes de charbon par tonne de produit est donc largement suffisante si les matières volatiles sont de l'ordre de 5%.

On pourrait supposer qu'il n'en serait pas de même si la teneur en matières volatiles venait à s'élever.

Dans ce qui précède, on a supposé de prélever exclusivement sur les produits de la synthèse la quantité d'hydrocarbures nécessaire à la production de l'hydrogène, et on a vu qu'il fallait prélever 720 kgs. d'hydrocarbures pour produire l'hydrogène nécessaire pour pouvoir sortir du cycle une tonne de produit.

Si les matières volatiles sont abondantes dans le charbon, et passent par exemple de 5 à 15%, il est évident qu'une partie des hydrocarbures nécessaires à la production de l'hydrogène, pourra être fournie directement par le charbon.

Tout d'abord, il faut remarquer que si les matières volati-

les passent de 5 à 15% la quantité de carbone qui pourra être portée en réaction avec l'oxygène par tonne de charbon mise en oeuvre passe de 900 à 800 kgs.

De ce fait, pour produire la même quantité d'oxyde de carbone pour la synthèse, il faudra consommer au lieu de 3 tonnes:

$$3 \frac{900}{800} = \text{tonnes } 3,375.$$

L'accroissement de 10% des matières volatiles rend disponible sur cette quantité de charbon 337,5 kgs. de gaz et vapeurs dont environ la moitié, par exemple 177,5 kgs. d'essence, goudrons, etc..., qu'on aura intérêt à conserver, et 160 kgs. pourront être destinés à la production de l'hydrogène.

De ce fait, au lieu de prélever 720 kgs. d'hydrocarbures de la synthèse pour produire la quantité d'hydrogène nécessaire, on pourra en prélever 160 kgs. en moins, et par conséquent la production - pour une même quantité de gaz soumise à la synthèse - passerait de 1000 kgs. à 1.160 Kgs., et la consommation de charbon par tonne de produit sortie du cycle deviendrait :

$$\frac{3,375}{1,160} = \text{tonnes } 2,910.$$

On voit donc qu'une augmentation de la teneur en matières volatiles du charbon mis en oeuvre, comporte une réduction sensible de la consommation.

La consommation de 3 tonnes par tonne de production peut donc être considérée comme un maximum.

10) Dispositif.

Le dessin annexé représente, à titre d'exemple, une vue schématique du dispositif réalisant le procédé tel qu'il vient d'être décrit ci-dessus.

Le charbon est introduit dans le cycle élaboratif par A; 1 indique l'installation de broyage où le charbon, suivant sa qualité, est réduit en petits morceaux ne dépassant pas, en dimensions, la limite reconnue la plus utile pour une bonne marche de l'appareillage.

438756

-17-

Le charbon, convenablement broyé, est, à l'aide du transporteur 2, conduit dans l'enceinte 3. Cette enceinte est chauffée à $450/600^{\circ}$ par circulation de gaz chauds dans des conduits enveloppant, ou contenus dans la dite enceinte.

Les gaz et vapeurs se dégageant du charbon par suite du chauffage, sont sortis par la conduite 4 qui les amène à l'installation de réfrigération et condensation indiquée schématiquement par 5. La partie liquide condensée est sortie par B, tandis que les gaz, à l'aide de la conduite 6, sont portés à l'installation de purification 7, d'où l'aspirateur compresseur 8 les extrait pour les refouler dans le cycle élaboratif. L'enceinte 3 porte à son intérieur des organes de propulsion du charbon, par exemple des hélices; éventuellement la propulsion du charbon est assurée par rotation de l'enceinte sur un axe plus ou moins incliné sur l'horizontale.

L'entrée du charbon dans l'enceinte est effectuée par l'entremise de l'alimentateur 9, qui a pour but d'empêcher toute communication de l'enceinte avec l'extérieur.

À la sortie de l'enceinte 3 un transporteur 10, hermétique et bien isolé thermiquement, porte le charbon à l'enceinte 11 de construction semblable à l'enceinte 3, où le charbon est chauffé, à l'aide de gaz chauds, à $1000/1100^{\circ}$. Toute communication entre l'enceinte 11 et l'enceinte 3 est évitée par l'alimentateur 12.

Les gaz dégagés par le charbon dans l'enceinte 11 sont évacués par la conduite 13 à l'aide de l'aspirateur compresseur 14 qui les refoule dans le cycle élaboratif.

Le charbon sortant de l'enceinte 11 est, à l'aide du transporteur 15 et par l'entremise de l'alimentateur 16, porté dans la chambre de combustion 17.

La combustion s'effectue moyennant un mélange d'anhydride carbonique, et d'oxygène provenant de la conduite 18.

L'oxyde de carbone produit dans la chambre de combustion

17 passe, à l'aide de la conduite 18, dans les conduits de chauffage de l'enceinte 11 - indiqués en pointillé - puis la conduite 20 l'amène à l'appareil de purification 21, où la plus grande partie des cendres sont bloquées et sorties par F et où s'effectue la purification du soufre et de l'azote.

L'oxyde de carbone purifié quitte l'appareil de purification 21 par la conduite 22, qui l'amène aux conduits de chauffage de l'enceinte 3 - indiqués en pointillé -. A la sortie de ces conduits, l'oxyde de carbone, par la conduite 23, est porté à la base du dépurateur électrique 24 où restent bloquées les dernières parcelles de cendre, évacuées de temps en temps par P¹.

L'oxyde de carbone est sorti du dépurateur 24 à l'aide de la conduite 25, sur laquelle est placé un aspirateur compresseur 26 qui refoule l'oxyde de carbone dans le cycle élaboratif moyennant la conduite 27. Sur cette conduite est branchée la conduite 28, qui prélève la quantité d'oxyde de carbone qui doit être brûlée pour donner la chaleur nécessaire à l'enceinte 29, où s'opère la décomposition des hydrocarbures dans le but d'obtenir de l'hydrogène.

La combustion est effectuée à l'aide d'oxygène provenant, en grand excès, de la conduite 30. Les produits résultant après la combustion - anhydride carbonique et oxygène - traversent un système de conduits, représentés schématiquement en pointillé, qui ont pour but de chauffer l'enceinte 29; ensuite, par la conduite 16, ils vont alimenter, ainsi qu'il a été dit, la combustion du charbon dans l'enceinte 17.

Les gaz à traiter sont amenés à l'enceinte 29 par la conduite 31.

L'oxyde de zinc est porté dans l'enceinte 29 par l'alimentateur 32.

Tous les produits de la réaction sortent de l'enceinte 29 par la conduite 33, sur laquelle est branchée l'arrivée de vapeur d'eau 34; enfin, les produits traversent l'enceinte 35 où l'oxy-

de de zinc reconstitué par la vapeur d'eau, est bloqué et sorti par 32. Les gaz sortent par la conduite 36 et atteignent ainsi la conduite 37, où parviennent aussi les gaz des conduites 27 et 13, pour être introduits dans le cycle élaboratif qui prend naissance dans l'appareil d'égalisation de la température des gaz à la température à laquelle doit s'effectuer la synthèse.

Cet appareil est indiqué par 38; il consiste dans une enceinte, bien isolée thermiquement à l'extérieur, dans laquelle, par un moyen quelconque, le liquide contenu est projeté dans une direction appropriée pour former des nappes minces qui doivent être traversées par les gaz.

Les gaz rentrant dans l'enceinte 38 par le conduit 37 et sortent par le conduit 39.

Le liquide qui assure la régularisation de la température des gaz sort de l'enceinte 38 par la conduite 40, sur laquelle est branchée la conduite 41, qui dérive une petite partie du liquide pour l'amener au réchauffeur 42.

La conduite 40 porte le liquide au réfrigérant 43 où est abandonnée la chaleur qu'il faut enlever aux gaz.

La conduite 44 reconduit le liquide frais à l'enceinte 38; sur cette conduite est dérivée la conduite 45 qui prend une partie du liquide et le conduit au réfrigérant 46, où la température du liquide est ultérieurement baissée.

Le liquide sortant du réchauffeur 42 par la conduite 48 et le liquide sortant du réfrigérant 46 par la conduite 47 sont portés au régulateur de la température 49, qui laisse passer le liquide chaud ou froid, suivant qu'il faut relever ou baisser la température de l'enceinte 38. Du régulateur les liquides parviennent à l'enceinte 38 à l'aide des conduites 47¹ et 48¹.

Les liquides chaud et froid, que le régulateur n'utilise pas, sont refoulés sur la conduite 40 par la conduite 50. La circulation du liquide est assurée par la pompe 51 placée sur la conduite 40.

Lorsque les gaz ont atteint la température à laquelle doit s'effectuer la synthèse ils passent, ainsi qu'il a été dit, par la conduite 39 dans l'enceinte 52 où s'effectue la synthèse. L'enceinte 52 est en tout semblable à l'enceinte 38. La seule différence consiste dans le fait qu'un catalyseur est suspendu dans le liquide en circulation.

Le liquide sort de l'enceinte par la conduite 53, sur laquelle est placée la pompe qui en assure la circulation 54, et est conduit aux chaudières 55, où le liquide abandonne la chaleur qu'il faut enlever à l'enceinte 52.

La vapeur d'eau ainsi produite, par l'intermédiaire de la conduite 56, parvient à un système de conduits placés dans l'enceinte 38 et représentés schématiquement en pointillé.

A l'aide de la chaleur dégagée par l'oxydation du zinc, la vapeur d'eau, dans ces conduits, se surchauffe pour alimenter enfin, par la conduite 57, les moteurs de la centrale 58.

L'énergie mécanique ainsi produite est utilisée pour actionner tout l'appareillage y compris celui qui produit l'oxygène par liquéfaction de l'air, indiqué par 59.

L'oxygène est, par l'entremise de la conduite 60, de l'aspirateur compresseur 61 et de la conduite 30, porté à la combustion de l'oxyde de carbone d'abord et du charbon ensuite.

L'azote résiduaire sort par 6.

Une petite partie du liquide de l'enceinte de synthèse 52 est dérivée de la conduite 53 et réchauffée dans le distillateur 62.

Le résidu, par la conduite 64, atteint le régulateur de température 65 en tout semblable au régulateur 49.

Le liquide sortant de la batterie des chaudières 55 est refoulé dans l'enceinte de synthèse 52 à travers la conduite 66.

Sur cette conduite est dérivée la conduite 67 qui porte au refroidisseur 68. Le liquide refroidi atteint, par la conduite 69, le régulateur 65. Par l'entremise de ce régulateur et des conduites 64¹ et 69¹, les liquides chaud et froid retournent à l'en-

ceinte 52.

La partie des liquides chaud et froid non utilisée par le régulateur retourne, par la conduite 70, à la conduite 53, avant la pompe de circulation 54.

Les gaz non absorbés par le liquide contenu dans l'enceinte 52 sont sortis par la conduite 71, pour se réunir au gaz provenant, par la conduite 72, du distillateur 62.

La conduite 73 porte ces gaz au réfrigérant 74. La partie condensée, représentant le produit de la synthèse, est sortie par C, tandis que les gaz résiduels sont, par l'entremise de la conduite 75 et de l'aspirateur compresseur 76, portés à la base de la colonne 77 où s'effectue l'absorption de l'anhydride carbonique, moyennant la circulation d'un liquide approprié assurée par les pompes 78 et 79.

La pompe 78 prend le liquide chargé d'anhydride carbonique et le pousse, par la conduite 80, dans le réchauffeur 82. L'anhydride carbonique sort par D. Le liquide résiduel est pris par la pompe 79 et par la conduite 81 et est porté au sommet de la colonne 77.

Sur ces conduites 80 et 81 sont placés des échangeurs de chaleur non représentés sur le schéma.

Les gaz, débarrassés de l'anhydride carbonique, sont, par la conduite 83, réunis au gaz de la conduite 31.

Des gazogènes sont éventuellement établis sur les conduites 27, 31, 13, 37 et 60; ils ne sont pas indiqués sur le schéma. D'autres gazogènes sont éventuellement prévus, en D et en E, pour recueillir l'anhydride carbonique et l'azote.

Les vannes pour le contrôle des débits ne figurent pas au dessin, au seul but de ne pas encombrer inutilement le schéma, surtout que sur toute conduite de gaz ou de liquide une vanne ou analogue s'impose.

L'invention a été décrite et illustrée à titre purement indicatif et nullement limitatif, et il va de soi que de nombreuses

modifications peuvent être apportées à ses détails, sans s'écarter de son esprit.

R E S U M E

I.- Procédé pour la fabrication synthétique d'hydrocarbures moyennant l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément:

- 1) Le charbon, avant d'être brûlé pour produire l'oxyde de carbone nécessaire à la synthèse, est passé par deux enceintes séparées, dans la première desquelles, par suite d'un chauffage jusqu'à 450/600°, se dégagent les gaz et vapeurs souillés par le soufre ou les produits sulfureux, et dans la deuxième desquelles, par suite d'un chauffage de 450/600° à 1000/1100°, se dégagent de l'hydrogène et du méthane exempts de soufre ou de produits sulfureux.
- 2) L'oxyde de carbone nécessaire à la synthèse, obtenu par combustion du charbon provenant des manipulations suivant 1, est purifié, lorsqu'il est encore chaud, du soufre et des produits sulfureux mis en liberté pendant la combustion du charbon, par l'action combinée de l'alumine, du charbon et éventuellement du fer, pris à l'état de mélange ou séparément.
- 3) La quantité d'hydrogène qu'il faut produire subsidiairement à la quantité mise en liberté par le passage du charbon dans la deuxième enceinte dont question sous 1, est produite:
 - a) par action, à environ 1000°, de l'oxyde de zinc sur une partie des hydrocarbures provenant du chauffage du charbon, dont question sous 1, et sur une partie des produits de la synthèse.
 - b) par action de l'eau sur le zinc mis en liberté lors de la manipulation précédente a), avec récupération conséquente de l'oxyde de zinc employé dans la manipulation a).
- 4) La chaleur nécessaire à la marche de la manipulation a) reprise sous 3, est fournie par la combustion du charbon lors de la production de l'oxyde de carbone, et dans ce but une partie de l'oxyde de carbone produit est brûlé en présence de toute la

quantité d'oxygène nécessaire à la combustion du charbon, dans une enceinte qui est aménagée de façon à pouvoir échanger directement ou indirectement sa chaleur avec l'enceinte où se réalise la réaction a) du point 3, alors que tous les produits de la combustion, constitués par un mélange d'anhydride carbonique, d'oxygène, et de traces d'oxyde de carbone, sont dirigés dans l'enceinte où l'on effectue la combustion du charbon, l'anhydride carbonique étant ainsi réduit à l'état d'oxyde de carbone aux frais de la chaleur dégagée par la combustion du charbon avec l'oxygène, et de ce fait se trouve reconstituée la quantité d'oxyde de carbone brûlé pour produire la chaleur nécessaire à la marche de la réaction a) du point 3.

5) L'oxyde de carbone et l'hydrogène, avant d'être soumis à la synthèse, sont, ensemble ou séparément, passés par au moins une enceinte où leur température est rigoureusement portée à la température à laquelle doit s'effectuer la synthèse.

6) La synthèse est effectuée dans une enceinte en présence d'un liquide en circulation constitué par un hydrocarbure ou par un mélange d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé, lequel liquide porte en suspension le catalyseur et avec lequel les gaz à traiter sont portés en contact intime.

7) La régularisation de la température des enceintes suivant 5 et 6 est effectuée moyennant une circulation d'un liquide constitué par un hydrocarbure ou par un mélange d'hydrocarbures à poids moléculaire élevé, dont une partie est sortie régulièrement de l'enceinte et qui, à son tour, est divisée en trois parties : la plus importante est refroidie de façon à abandonner à l'extérieur la chaleur qu'il faut enlever à l'enceinte et ensuite est directement refoulée dans celle-ci; la partie restante est partagée en deux : l'une est portée, moyennant chauffage, à une température sensiblement supérieure à la température de l'enceinte, l'autre refroidie d'autant sous la température de la partie refoulée dans l'enceinte que la précédente a été réchauffée au-

dessus de la température de l'enceinte, ces deux parties l'une chaude et l'autre froide par rapport à l'enceinte, étant introduites dans celle-ci par l'entremise d'un régulateur de température opérant de telle façon que lorsque la température de l'enceinte tend à monter, c'est la partie froide qui est introduite, et lorsque la température de l'enceinte tend à baisser, c'est la partie chaude qui est introduite, les quantités de liquides chaud et froid qui ne résultant pas utilisées pour la régularisation de la température de l'enceinte, étant déversées dans le liquide sorti au fur et à mesure de l'enceinte.

8) Le catalyseur est constitué par un mélange de métaux du quatrième groupe, avec fer et cuivre, fixés sur un support approprié, par exemple poudre de farine fossile, le tout mélangé avec oxydes et sels organiques des dits métaux, avec oxyde de zinc et d'aluminium, ce dernier ayant aussi l' fonction de support, et pouvant être substitué avantageusement par des terres à blanchir.

II. Dispositif pour la production synthétique d'hydrocarbures, suivant le procédé revendiqué ci-dessus sous I, caractérisé par:

a) un ensemble de trois enceintes traversées successivement par le combustible - matière de départ (le cas échéant préalablement soumis à l'action de broyeurs) - reliées entre elles par transporteurs et alimentateurs, ces derniers empêchant toute communication des gaz produits dans chacune d'elles avec les gaz produits dans les autres, les deux premières de ces enceintes étant munies de conduits dans lesquels circulent les gaz chauds produits dans la troisième enceinte, ceux-ci étant obligés, à l'aide d'un aspirateur-compresseur, de traverser d'abord des conduits de chauffage de la deuxième enceinte, puis un dépurateur où est retenue la plus grande partie des cendres, ainsi que les produits contenant du soufre et/ou de l'azote, ensuite des conduits de chauffage de la première enceinte, et enfin un dépoussiéreur où sont retenues

et successivement évacuées, les cendres éventuellement échappées à l'action du dépurateur, pour atteindre finalement les appareils de synthèse dont question en d); les gaz et vapeurs dégagés par le combustible dans la première enceinte étant, à l'aide d'une tuyauterie sur laquelle est placé un aspirateur-compresseur, conduits d'abord à un réfrigérant où s'effectue la séparation des liquides éventuellement condensés; puis à un dépurateur qui retient le soufre et les produits contenant du soufre, et enfin refoulés dans les enceintes dont question en b); les gaz dégagés par le combustible dans la deuxième enceinte étant, à l'aide d'une tuyauterie sur laquelle est placé un aspirateur-compresseur, conduits directement aux appareils de synthèse dont question en d).

b) un ensemble de deux autres enceintes reliées entre elles par une tuyauterie et traversées successivement par les gaz provenant d'une tuyauterie dans laquelle sont réunis les gaz résiduaux des produits de la synthèse dont question en d), avec les gaz dépurés provenant de la première des enceintes du groupe dont question en a); sur la conduite des gaz produits par la troisième enceinte du groupe dont question en a) et précisément à la sortie du dépurateur et avant d'atteindre les appareils de synthèse, est dérivée une tuyauterie qui amène une partie de ces gaz dans des conduits, aménagés dans la première des deux enceintes, où ils brûlent moyennant oxygène; une tuyauterie conduit tous les gaz ainsi résultant de la combustion dans la troisième enceinte du groupe dont question en a); sur la tuyauterie reliant entre elles les deux enceintes est aménagée une arrivée de vapeur; les gaz sortant de la deuxième enceinte sont, à l'aide d'une tuyauterie, réunis aux gaz provenant de la deuxième et troisième enceintes du groupe dont question en a) et ainsi conduits à la synthèse dont question en d).

c) un circuit de régularisation de la température des gaz destinés à la synthèse, branché sur la conduite réunissant les gaz provenant de la deuxième et troisième enceintes du groupe dont question en a) et de la deuxième enceinte du groupe dont question en b), circuit comprenant une enceinte traversée par les gaz, dans laquelle

enceinte, à l'aide d'une pompe, circule un liquide approprié sorti par une tuyauterie qui le conduit à un réfrigérant duquel, moyennant autre tuyauterie, retourne à la dite enceinte; sur la tuyauterie de sortie du liquide de l'enceinte est branchée une dérivation qui conduit une partie du liquide à un réchauffeur et de celui-ci, par l'entremise d'un régulateur toujours à la dite enceinte; sur la tuyauterie de sortie du liquide du réfrigérant, et avant l'entrée dans l'enceinte en question, est branchée une dérivation qui conduit une partie du liquide à un deuxième réfrigérant et de celui-ci, par l'entremise d'un régulateur, à cette enceinte; les organes de ces régulateurs sont établis de telle façon que l'admission du liquide chaud ou froid s'ouvre lorsque la température de l'enceinte respectivement descend ou monte par rapport à la température pour laquelle on veut réaliser le réglage; les organes du régulateur effectuent en même temps la décharge, dans une conduite branchée sur la conduite de sortie du liquide de l'enceinte en question, des liquides chaud et froid non utilisés.

d) un ensemble d'appareils destinés à la synthèse constitués par une nouvelle enceinte, un réchauffeur, deux réfrigérants et un régulateur de température, reliés entre eux par des tuyauteries en tout similaires aux appareils du groupe suivant c) avec la seule particularité que dans le liquide en circulation est tenu en suspension le catalyseur; les gaz et vapeurs mis en liberté dans le réchauffeur sont, à l'aide d'une conduite, réunis aux gaz et vapeurs sortant de l'enceinte comme résidus de la synthèse, et ensuite portés dans un réfrigérant où les vapeurs sont condensées et le liquide ainsi obtenu est sorti par une conduite; tandis que les gaz non condensés sont portés par une conduite, et par l'entremise d'un aspirateur-compresseur et d'une colonne d'absorption d'anhidride carbonique, à s'unir avec les gaz provenant de la première enceinte du groupe suivant a) pour être ainsi destinés à l'alimentation de la première enceinte du groupe suivant b).

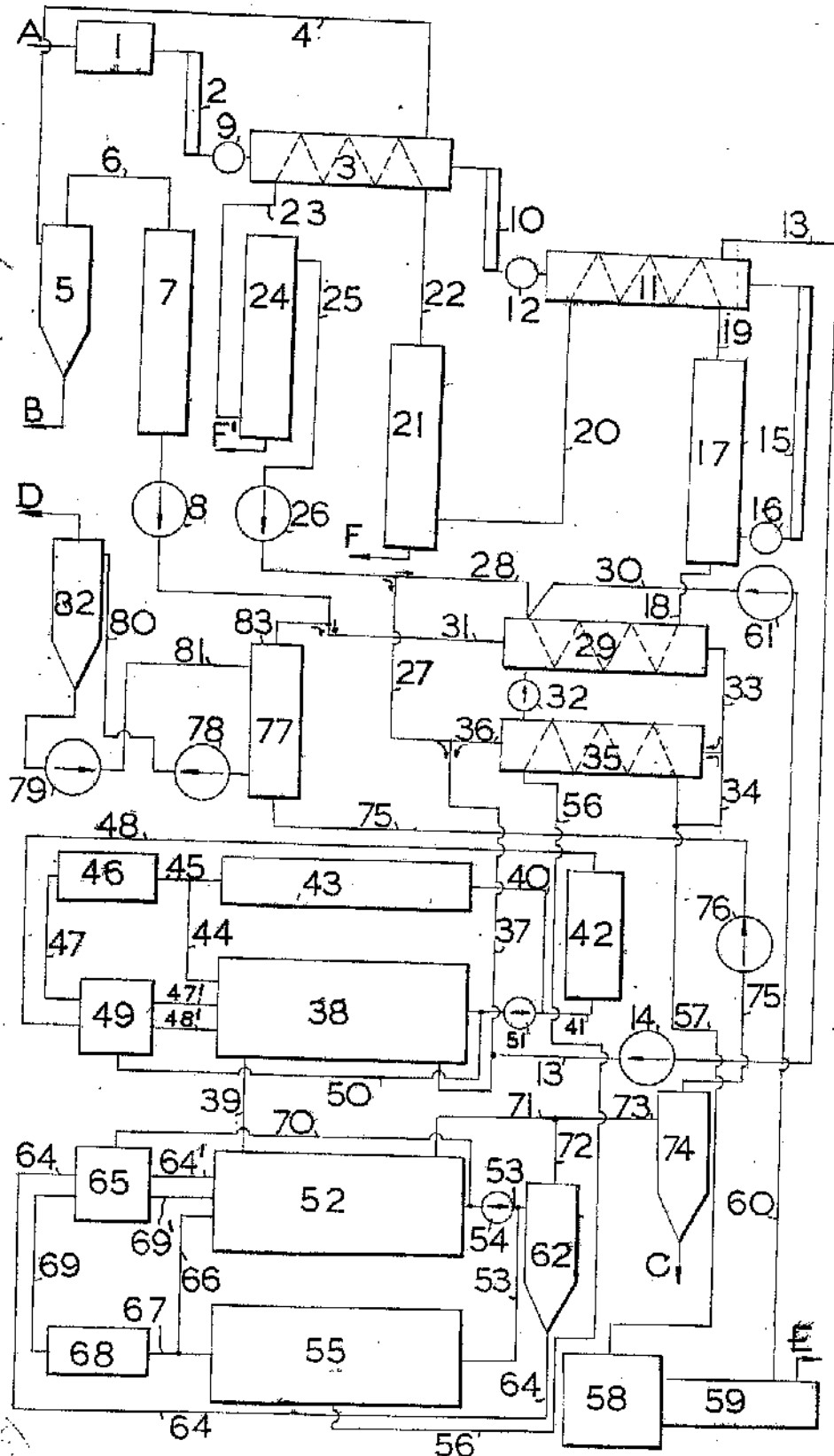
Bruxelles, le 20 avril 1940
P. Pon. : Sté. Int. des Carburants & des Industries Chimiques, "Brevets Consalvo" *[Signature]*

8756

13.45182

SOCIETE INTERNATIONALE DES CARBURANTS & DES INDUSTRIES CHIMIQUES
"Brevets Consolides" Société Anonyme Belge

138756



Bruxelles, le 30 avril 1940
P. Ben.: SOCIETE INTERNATIONALE DES CARBURANTS & DES INDUSTRIES
CHIMIQUES "Brevets Consolides" S.A. avec Holding:

Edouard Hainaut

+