

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 4.

N° 621.145

Procédé pour la production d'hydrocarbures propres à être utilisés
comme huile combustible.

M. AXEL RUDOLF LINDBLAD résidant en Suède.

Demandé le 7 septembre 1926, à 14^h 39^m, à Paris.

Délivré le 29 janvier 1927. — Publié le 5 mai 1927.

(2 demandes de brevets déposées en Suède les 11 septembre et 16 octobre 1925. —
Déclaration du déposant.)

Cette invention a trait à un procédé pour
produire des hydrocarbures qui sont fluides
aux températures ordinaires et propres à être
utilisés comme huile combustible en partant
5 soit d'hydrocarbures gazeux aux températures
ordinaires et appartenant à la série du mé-
thane, soit des oxydes de carbone (CO ou
CO²), soit encore d'un mélange d'hydrocar-
bures de la série du méthane et de CO et
10 (ou) CO².

La caractéristique de l'invention réside
dans le fait que les matières initiales gazeuses,
ou matières brutes, sont amenées au contact
d'une masse de contact à l'état solide et que
15 des composés organiques dans lesquels les
atomes de carbone (ou un atome de carbone
et une autre substance) sont joints par un lien
double ou triple, ou qui contiennent des
atomes de carbone bivalents ou trivalents,
20 sont employés comme catalyseurs ou pour
renforcer l'action catalytique d'autres sub-
stances présentes dans le procédé.

Des substances appropriées au but visé
sont, en premier lieu, des composés conte-
nant, en addition au carbone et, si on le dé-
25 sire, à l'hydrogène, une ou plusieurs sub-
stances additionnelles telles que l'oxygène, le
soufre, l'azote et d'autres substances. Des
résultats particulièrement bons ont été obtenus

avec des composés contenant le groupe carbo- 30
nyl CO, c'est-à-dire des aldéhydes, ké-
tones, etc. Dans certains cas, on a aussi
obtenu des résultats avec des composés conte-
nant le groupe carboxyl COOH, c'est-à-dire
des acides organiques, des dérivés des sub- 35
stances susmentionnées, ou des composés de
ces substances ou dérivés des dits composés
ou de composés thio correspondants. De bons
résultats ont en outre été obtenus avec les cya-
nures, spécialement les isonitriles; mais 40
d'autres composés de l'azote, par exemple la
pyridine, peuvent aussi être employés. On
ajoutera que des résultats satisfaisants ont été
obtenus avec des composés cycliques qui, en
45 addition au carbone et à l'hydrogène, contiennent
une ou plusieurs substances additionnelles,
par exemple des dérivés du benzol
tels que le phénol ordinaire et d'autres.

Il y a lieu de remarquer, à cet égard, que
presque ou pratiquement tous les composés 50
dans lesquels un double lien existe et qui, en
addition au carbone, et le cas échéant à l'hy-
drogène, contiennent aussi quelque atome
étranger, peuvent être employés, quoique
avec des résultats plus ou moins satisfaisants. 55

Dans la mise en pratique du procédé, les
matières brutes gazeuses sont amenées au
contact d'une masse de contact à l'état solide,

Prix du fascicule : 5 francs.

disposée d'une manière convenable et composée, par exemple, de l'un ou plusieurs quelconques des oxydes de fer ou d'un autre composé métallique. La dite masse de contact
5 peut être mélangée avec une ou plusieurs des substances susmentionnées; on peut aussi mélanger une ou plusieurs de ces substances dans les matières brutes gazeuses en cours de traitement; et l'on peut encore adopter une
10 combinaison de ces deux méthodes. De cette manière, on obtient une action catalytique très puissante due soit directement aux composés susmentionnés, soit au fait qu'ils supportent et renforcent l'action catalytique exercée par la masse de contact solide ou par
15 d'autres substances présentes dans le procédé.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, les composés organiques en question peuvent être contenus dans la masse de contact solide et
20 constituer une fraction plus ou moins grande de cette masse. Il semble toutefois préférable, dans beaucoup de cas, qu'ils soient contenus dans les matières brutes gazeuses, auquel cas il convient naturellement qu'ils soient à l'état
25 de gaz ou de vapeur. On ajoute aux matières brutes gazeuses une faible quantité de ces composés, après quoi on fait passer ce mélange sur la masse de contact solide disposée d'une manière convenable.

30 On donnera ci-après un exemple de la manière dont l'invention peut être réalisée.

On délivre aux matières brutes gazeuses à traiter, par exemple à des mélanges de gaz méthanifères obtenus par la distillation sèche
35 du charbon, une faible quantité d'acétone ou de phénol. On fait alors passer ce mélange de gaz, de préférence à une température élevée, à travers une chambre de réaction disposée de quelque manière appropriée, remplie par
40 exemple d'oxyde ferrique, d'oxyde ferroso-ferrique ou d'oxyde ferreux ou d'un autre oxyde métallique. On condense alors une fraction plus ou moins grande du méthane, ce qui donne des hydrocarbures fluides à la
45 température ordinaire, ces hydrocarbures pouvant être séparés par lavage, compression, congélation ou de quelque autre manière convenable. Le résidu de gaz, riche en hydrogène, peut évidemment être distribué de la
50 manière ordinaire et employé pour produire de la chaleur, de l'énergie, etc.

Les dispositions prévues pour la mise en

pratique du procédé peuvent être modifiées de nombreuses façons sans s'écarter du principe de l'invention, ce qui précède devant par
55 conséquent être considéré seulement comme un exemple des nombreuses formes de réalisation possibles de l'invention.

L'action catalytique peut, en outre, être encore améliorée en ajoutant une ou plusieurs
60 substances basiques ou sels d'acides faibles à la masse de contact. On a trouvé que les alcalis, y compris les sels d'ammonium, l'ammoniaque et les sels des métaux alcalino-terreux, ou des composés contenant ces
65 substances, peuvent être avantageusement employés pour le but visé. Au lieu de délivrer des matières basiques à la masse de contact, on peut délivrer des matières basiques gazeuses, par exemple de l'ammoniaque
70 ou des composés d'ammonium ou leurs dérivés, ou encore d'autres substances d'une nature basique, aux matières brutes à traiter. La quantité d'ammoniaque, par exemple, nécessaire pour le but visé est en général très
75 faible, étant fréquemment inférieure à 1 % et quelquefois même à 0,1 %, mais l'effet est en général excellent. Les alcalis ou autres bases à l'état solide qui sont délivrés à la masse de contact perdent leur effet au bout d'un certain
80 temps et doivent être renouvelés. Quand on fait usage de substances basiques gazeuses, cet inconvénient est évidemment supprimé, ce qui, dans beaucoup de cas, peut être très important.
85

A titre d'exemple, on a mentionné plus haut que la masse de contact solide peut être constituée par les oxydes de fer. Cependant, ces derniers ne sont aucunement les seules substances utilisables; d'autres composés mé-
90 talliques donnent aussi de bons résultats, comme c'est le cas, par exemple, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de magnésium et d'autres oxydes. On peut aussi employer des métaux réduits tels que le fer ou le cuivre.
95 Dans certains cas, des résultats peuvent être obtenus avec des substances non métalliques telles que le silicium ou la silice finement divisée.

Ainsi qu'on l'a dit précédemment, il con-
100 vient que le procédé soit en général réalisé à une température élevée, même si des résultats peuvent être obtenus à la température ambiante ordinaire. Toutefois, la température requise

est relativement basse. En fait, il a été trouvé commode d'amener les matières brutes gazeuses au contact de la masse de contact à une température qui, pendant le procédé entier, ou pendant une partie de ce procédé, est inférieure à $+230^{\circ}\text{C}$.

Les matières brutes que l'inventeur se propose en premier lieu de traiter sont les hydrocarbures gazeux de la série du méthane, notamment le méthane. On peut aussi employer les oxydes de carbone, c'est-à-dire CO et CO^2 , conjointement avec l'hydrogène ou un composé de l'hydrogène. Comme le méthane est un des éléments principaux des mélanges de gaz obtenus par la distillation à sec ordinaire du charbon, du lignite, de la tourbe, du bois, des schistes, du pétrole, etc., ces mélanges de gaz, par exemple le gaz d'éclairage ordinaire ou le gaz de four à coke, sont des matières qui conviennent pour la production d'une huile combustible suivant l'invention.

Dans la distillation à sec, il se forme souvent de faibles quantités de substances catalytiquement actives dont on envisage l'emploi. Dans le cas où l'épuration du gaz est réalisée de telle manière que les substances ainsi formées ne sont pas séparées du gaz ou détruites, il va de soi qu'on pourra les utiliser, en tant qu'elles suffisent, pour les réactions catalytiques susmentionnées. Il est évidemment aussi possible de conduire la distillation de telle manière, ou de traiter les gaz de distillation obtenus de telle manière, qu'on obtienne des facilités plus grandes pour la formation de substances catalytiquement actives désirables pour ce procédé. En outre, il est naturellement possible d'ajouter aux matières brutes gazeuses des substances qui, au cours du procédé, se transforment en composés de la nature désirée.

Une autre substance convenable est le gaz dit « naturel » qui, en général, est constitué par du méthane presque pur.

Il y a lieu de mentionner en outre que le méthane peut facilement être produit en partant des oxydes de carbone et de l'hydrogène dans le cas où il serait jugé préférable de procéder de cette manière au lieu de traiter l'oxyde de carbone ou l'anhydride carbonique directement.

RÉSUMÉ.

Procédé pour la production d'hydrocarbures

fluides aux températures ordinaires et propres à être employés comme huile combustible, en partant soit d'hydrocarbures gazeux aux températures ordinaires, et appartenant à la série du méthane, soit des oxydes de carbone; c'est-à-dire de CO ou CO^2 , soit encore d'un mélange d'hydrocarbures de la série du méthane avec CO et (ou) CO^2 , ce procédé étant caractérisé par le fait que les matières brutes gazeuses sont amenées au contact d'une masse de contact à l'état solide et par l'application, comme agents catalyseurs, ou pour renforcer l'action catalytique d'autres substances présentes dans le procédé, de composés organiques dans lesquels les atomes de carbone, ou un atome de carbone et une autre substance, sont joints par un lien double ou triple, ou qui contiennent des atomes de carbone bivalents ou trivalents. Ce procédé peut, en outre, être caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

1° En addition à du carbone et, le cas échéant, à de l'hydrogène, on emploie comme agents catalytiques, ou pour renforcer l'action catalytique d'autres substances, une ou plusieurs substances telles que : de l'oxygène et du soufre; de l'azote; des composés contenant le groupe catalytique COOH ou (et) le groupe carbonyle CO ou leurs dérivés thio respectifs; des cyanures ou leurs dérivés; ou des composés cycliques contenant, en plus du carbone et de l'hydrogène, une ou plusieurs autres substances, par exemple des dérivés du benzol tels que les phénols, acides et autres.

2° La masse de contact solide avec laquelle les matières brutes gazeuses sont amenées en contact contient une ou plusieurs des substances spécifiées ci-dessus ou des dérivés ou composés de ces substances.

3° Les matières brutes gazeuses sont mélangées avec une ou plusieurs des substances spécifiées ci-dessus ou avec des dérivés ou composés de ces substances et ce mélange est amené en contact avec une masse de contact à l'état solide disposée d'une manière convenable.

4° On adopte des dispositions telles, ou prépare des mélanges tels, qu'il se forme dans le cours du procédé une ou plusieurs des substances susmentionnées, des dérivés de ces substances, ou des composés de ces substances ou de leurs dérivés.

5° La matière brute est constituée exclusivement ou, en partie, par des mélanges de gaz méthanifères obtenus par la distillation à sec du charbon, du lignite, de la tourbe, des schistes, du pétrole, du bois, etc., par exemple du gaz d'éclairage ordinaire ou du gaz de four à coke.

6° Du gaz dit naturel, seul ou mélangé avec d'autres substances, est employé comme

10 matière brute.

7° L'oxyde de carbone ou l'anhydride

carbonique sont employés conjointement avec l'hydrogène ou un composé d'hydrogène comme matière brute

8° Le traitement catalytique est conduit, pendant tout ou partie du procédé, à une température inférieure à $+230^{\circ}\text{C.}$

AXEL RUDOLF LINDBLAD.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUT.