

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

675

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 686.040

Procédé et dispositif pour la préparation, par chauffage du méthane, d'hydrocarbures plus riches en carbone.

MM. FRANZ FISCHER et HELMUT PICHLER résidant en Allemagne.

Demandé le 10 décembre 1928, à 13^h 40^m, à Paris.

Délivré le 8 avril 1930. — Publié le 21 juillet 1930.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 23 juillet et 23 septembre 1928. — Déclaration des déposants.)

La préparation d'hydrocarbures plus riches en carbone, par chauffage du méthane, est connue en elle-même. A cet effet, le procédé généralement employé consiste à faire passer le méthane dans des tubes chauffés par l'extérieur, éventuellement avec emploi de pression et de catalyseurs ainsi qu'en utilisant une vitesse de circulation accélérée. Aucune des méthodes proposées jusqu'à présent ne permettait, toutefois, une préparation économique d'hydrocarbures plus riches en carbone, y compris notamment les hydrocarbures cycliques, par chauffage de méthane. Il était en outre fréquemment cru qu'aux températures supérieures à celle du rouge le méthane était en grande partie dissocié en ses éléments le carbone et l'hydrogène.

Les demandeurs ont trouvé qu'on peut empêcher cette dissolution du méthane en ses éléments, même à des températures voisines de 1.000° C. et plus, et qu'on peut obtenir notamment des hydrocarbures aromatiques par la décomposition du méthane, simplement en abrégant dans une très forte mesure la durée du chauffage. Il faut dans ce cas s'abstenir d'utiliser des catalyseurs tels que le fer, le nickel, le cobalt et ana-

logues, qui, du fait qu'ils peuvent former des carbures, favorisent la séparation du carbone. Au surplus, on a constaté que l'utilisation de catalyseurs n'était généralement pas nécessaire. Le point important du procédé conforme à la présente invention est bien plutôt que, quoique, le méthane ou mélange gazeux contenant du méthane doit être chauffé à une température assez élevée pour que la molécule de méthane commence à se dissocier, on ne doit par contre pas laisser à la dissociation un temps suffisant pour que les quatre atomes d'hydrogène puissent se trouver détachés du carbone. Dans cet ordre d'idées, les demandeurs ont trouvé que le chauffage à des températures au-dessus de 1.000° ne devait pas durer plus d'une seconde si l'on veut obtenir des quantités appréciables et pratiquement utilisables d'hydrocarbures non saturés et aromatiques. Les rendements d'ensemble du procédé sont d'autant plus favorables que la durée du chauffage est plus courte. Si cette durée demeure inférieure à une seconde, on ne constate pour ainsi dire aucune séparation de carbone à l'état libre aux températures voisines de 1.000°. Par contre, à des températures convenablement inférieures à

Prix du fascicule : 5 francs.

1.000° C., on n'a encore que des rendements faibles, surtout en hydrocarbures aromatiques.

A titre d'exemple on peut, dans la mise à exécution du procédé suivant l'invention, opérer de la manière suivante :

On fait passer du méthane dans des tubes étroits de 3 à 5 mm. de diamètre intérieur et chauffés à une température de 1.000 à 1.100° C. à une vitesse telle que la durée de chauffage à cette haute température ne soit que de $1/5^e$ à $1/20^e$ de seconde. Il s'échappe alors des ouvertures de sortie des tubes d'épais nuages blancs ou légèrement jaun-bruns dont on peut facilement extraire du benzol et des hydrocarbures aromatiques à point d'ébullition plus élevé. Au cours d'un premier passage du gaz, de 10 à 20 % en poids du méthane se transforment dans ces hydrocarbures aromatiques. Il ne se sépare dans ce cas pour ainsi dire pas de carbone libre. D'autre part, la totalité du méthane qu'on a fait circuler n'est pas décomposée; par contre, en outre de faibles quantités d'hydrocarbures gazeux non saturés, il est aussi produit de l'hydrogène libre. Le mélange de méthane et d'hydrogène ainsi obtenu à titre de sous-produit peut être plusieurs fois soumis à nouveau au même procédé de décomposition.

Opérant sur une plus grande échelle, auquel cas on a utilisé un tube d'environ 16 mm. de diamètre intérieur chauffé à 1.100° C. dans lequel on a fait passer du méthane à une vitesse d'environ 60 à 70 litres par heure, on a obtenu, indépendamment d'une huile légère composée principalement de benzol et de faibles quantités d'hydrocarbures non saturés et contenant en outre du toluol, du xylol et de la naphthaline, un goudron brun-noirâtre relativement fluide ne contenant presque pas de carbone libre et duquel on a pu extraire, par distillation, de la naphthaline, une huile fluorescente du jaune-brun au vert ainsi que des hydrocarbures cycliques solides, notamment de l'anthracène et du phénanthrène.

Lorsqu'on a au cours du procédé, élevé la température notablement au-dessus de 1.200° C., il s'est produit une forte séparation de carbone, même en utilisant des

vitesse de circulation très élevées (jusqu'à 70 litres par heure), lorsqu'on a employé du méthane pur. Cependant, si le méthane est fortement dilué au moyen de gaz inertes, on peut augmenter proportionnellement la température.

Le fait qu'il est nécessaire, ainsi qu'il résulte de ce qui précède, de chauffer le méthane ou les gaz contenant du méthane, à des températures supérieures à celle du rouge et qu'on n'obtient jamais, même approximativement, une transformation quantitative, par exemple en éthylène ou en benzol suggère l'emploi, pour le chauffage du méthane, d'un appareil permettant l'utilisation maximum et la récupération de la chaleur employée. On peut parvenir à ce résultat en opérant suivant le système à régénération.

Le dessin représente à titre d'exemple un dispositif à régénération convenable pour l'application du présent procédé.

La fig. 1 est une coupe longitudinale de l'appareil.

La fig. 2 est une coupe transversale suivant la ligne 1-1 de la fig. 1 et,

La fig. 3 un détail de l'une des plaques servant au garnissage de la colonne.

Dans ces dessins, *a* désigne un four construit en matières réfractaires et qui est rendu étanche au moyen d'une enveloppe extérieure *c* en tôle. Ce four est maçonné au moyen d'une matière *d* qui, d'une part favorise la décomposition du méthane, et d'autre part empêche autant que possible le carbone libre d'en être séparé. C'est pourquoi il convient de ne pas employer à cet effet de nickel, de fer, de cobalt ou de matériaux contenant de grandes quantités de ces métaux. Un bon matériau pour l'exécution de ce revêtement est constitué par l'acide silicique, aussi exempt de fer que possible, sous forme de pierres de silice par exemple.

Dans la cuve du fourneau sont disposées au-dessus les unes des autres des plaques *e* jouant le rôle de garnissage et qui sont percées d'un nombre quelconque de trous permettant le passage des gaz. Ces plaques *e* sont de préférence construites en une matière identique à celle du revêtement ou exerçant une action analogue.

A l'extrémité supérieure de la cuve est

disposée une conduite latérale d'entrée *g* tandis qu'à la partie supérieure de la cuve une ouverture *h* par laquelle la chaleur perdue peut s'échapper est obturée au moyen d'un
 5 couvercle *i* qu'un jeu de leviers *k* ou tout autre dispositif permet d'ouvrir et de fermer.

Au milieu de la cuve et au-dessous d'une partie resserrée *l* sont disposées les ouvertures d'entrée *m* des gaz de chauffage qui
 10 sont de préférence percées tangentielle-ment. A la partie inférieure de la cuve il est établi un passage *n* communiquant d'une part avec une conduite d'amenée d'air *o* et d'autre part avec une conduite *p* pour la
 15 sortie du mélange de la réaction après traitement.

Pour utiliser le dispositif on commence d'abord par chauffer le four par combustion de gaz ou encore par le passage de gaz de
 20 combustion quelconque. A cet effet, le gaz destiné à être brûlé à l'intérieur du four, par exemple du gaz de générateur, est introduit par soufflement à travers les passages tangentiels *m* situés au centre du four tandis
 25 qu'en même temps on introduit l'air nécessaire à la combustion par la conduite *o* et le passage *n* situés à l'extrémité inférieure. La chaleur des gaz qui s'échappent par l'ouverture *h* est accumulée.

Après que le chauffage s'est ainsi effectué par le passage des gaz de bas en haut, on l'interrompt à un instant convenable et l'on introduit alors le méthane ou mélange gazeux à base de méthane par le passage *g*
 35 situé à l'extrémité supérieure du four, de telle sorte qu'il traverse la cuve du four de haut en bas. Ce gaz s'échauffe alors contre le revêtement *d* et les corps de garnissage *e* de la cuve pour arriver alors dans la zone de
 40 température maximum *l* où sa décomposition s'effectue de la manière désirée. On continue l'introduction et la décomposition du méthane ou des gaz à base de méthane dans la cuve jusqu'à ce que celui-ci
 45 se soit trop refroidi. La chaleur contenue dans le mélange de réaction qui s'échappe à l'extrémité inférieure de la cuve par le passage *n* et la conduite *p* pour se rendre ensuite dans des dispositifs récepteurs et d'absorption non figurés ici, est de préférence
 50 accumulée afin de permettre sa complète utilisation.

Après que la cuve est devenue trop froide pour qu'on puisse continuer la décomposition du méthane, on procède à son réchauffage de la manière décrite ci-dessus, auquel
 55 cas la chaleur accumulée lors de l'opération de décomposition est maintenant utilisée pour le chauffage préalable soit de l'air nécessaire à la combustion, soit du gaz destiné à
 60 celle-ci, soit de l'un et de l'autre. Le cycle des opérations se renouvelle ensuite de la même manière.

Il importe que l'utilisation de la chaleur soit portée à son maximum. La mise à exécution économique du procédé nécessite en
 65 outre des mesures destinées à empêcher la dissociation du méthane en carbone et hydrogène, c'est-à-dire le dégagement complet des quatre atomes d'hydrogène afin
 70 qu'au contraire les radicaux résultant de l'élimination d'un certain nombre d'atomes d'hydrogène donnent, soit on se combinant entre eux, soit par polymérisation, des hydrocarbures plus riches en carbone. A cet effet,
 75 il faut d'une part, comme il a été indiqué ci-dessus, veiller à ce que la durée du chauffage du méthane dans la zone la plus chaude soit très courte et n'excède pas une seconde, la durée du chauffage dans la zone des
 80 températures inférieures à celle du rouge étant sans importance. La durée optimum de chauffage dans la zone la plus chaude varie suivant la façon dont la matière utilisée pour la confection du revêtement et des
 85 plaques de garnissage se comporte du point de vue catalytique.

Comme le four, après avoir été chauffé, auparavant, se refroidit progressivement au fur et à mesure qu'il est traversé par le courant de méthane ou de gaz à base de méthane.
 90 il y a avantage, dans la mesure où la température du four diminue, à prolonger la durée de chauffage du méthane, ce qui revient à dire qu'il faut réduire la vitesse de circulation
 95 du méthane ou analogue dans la mesure où le four se refroidit.

Les proportions relatives des produits gazeux, liquides et solides obtenus au cours de la décomposition du méthane suivant le
 100 procédé décrit sont variables dans de certaines limites suivant les conditions dans lesquelles on opère. On peut, pour effectuer la séparation des divers produits, utiliser

n'importe quelle méthode appropriée à cet effet.

Le résidu de méthane non décomposé peut, en vue de sa réutilisation, être introduit à nouveau plusieurs fois dans l'appareil ou bien comme il contient de l'hydrogène, on peut l'utiliser comme succédané du gaz d'éclairage ou de l'hydrogène. Bien entendu, on peut aussi l'employer pour le chauffage de l'appareil.

Toutefois, il est encore possible de recombinaison à du carbone l'hydrogène libre affranchi simultanément avec la formation des hydrocarbures plus riches en carbone, c'est-à-dire de le transformer à nouveau, soit en totalité, soit en partie, en méthane par exemple en mélangeant de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique ou du gaz à l'eau aux gaz obtenus et dont on a extrait les hydrocarbures plus élevés constitués, en utilisant l'hydrogène pour l'hydrogénation de ces oxydes de carbone par catalyse. On peut dans ce cas, à l'aide d'un catalyseur au nickel, reconstituer du méthane et soumettre à nouveau celui-ci à la décomposition pyrogénée décrite ci-dessus, etc. De plus, en opérant dans les conditions nécessaires à cet effet et en employant d'autres catalyseurs, adjoindre à la décomposition pyrogénée du méthane la synthèse du pétrole dont le gaz final plus riche en méthane est à nouveau soumis à la décomposition pyrogénée suivant la présente invention, et ainsi de suite.

Comme, au cours de la décomposition pyrogénée du méthane décrite ici il se produit des hydrocarbures non saturés et aromatiques on peut aussi utiliser le gaz de réaction contenant de l'hydrogène, par exemple; pour l'hydrogénation d'hydrocarbures aromatiques, auquel cas le gaz de réaction en question s'appauvrit en hydrogène et, par suite, s'enrichit proportionnellement en méthane, si bien qu'il devient plus propre à une répétition de la décomposition pyrogénée.

Comme matière première pour l'application du procédé suivant la présente invention on peut employer du méthane pur ou dilué par d'autres gaz ou vapeurs, par exemple du gaz de cokeries; c'est toutefois le méthane pur qui convient le mieux. La présence d'hydrogène, d'azote, d'oxyde de

carbone n'a aucun effet nuisible tandis que la vapeur d'eau, l'anhydride carbonique et l'anhydride sulfureux diminuent l'utilisabilité du méthane parce qu'aux hautes températures ils réagissent avec le méthane d'une manière différente, nuisible dans le cas présent. La présence d'hydrocarbures autres que le méthane est naturellement sans inconvénient car il est notoire qu'ils donnent plus facilement que le méthane naissance par la chaleur à des radicaux analogues.

La mise à exécution du nouveau procédé peut avoir lieu à la pression ordinaire ou encore sous pression réduite.

Le garnissage de la cuve du four à régénération décrit n'a pas nécessairement lieu d'être constitué par les plaques percées indiquées et l'on peut, au contraire, utiliser à cet effet un remplissage de nature convenable conformé de toute autre manière. Les plaques percées peuvent en outre être empilées les unes sur les autres dans la cuve sans aucun interstice. De plus, il est naturellement possible d'utiliser simultanément deux ou plusieurs fours à régénération de ce genre dont, en ce cas, un certain nombre se trouvent soumis à l'opération de réchauffage tandis que le reste sert à la décomposition du méthane, ou inversement, de manière que cette décomposition s'effectue sans interruption.

RÉSUMÉ.

Procédé et appareil pour la préparation, par décomposition pyrogénée du méthane, d'hydrocarbures plus riches en carbone, caractérisée par les particularités suivantes :

1. Le méthane ou gaz contenant du méthane est chauffé à une température de 1.000° C., et au-dessus, pendant une période de temps de une seconde au plus.

2. Le chauffage du méthane ou du gaz qui en contient s'effectue dans un four à cuve préalablement échauffé au moyen d'un courant de gaz de combustion ou analogue.

3. L'hydrogène libre produit au cours de la décomposition du méthane est partiellement ou en totalité recombinaison à du carbone, après quoi le méthane nouveau ainsi obtenu est à son tour soumis à la décomposition pyrogénée.

4. Le gaz de réaction contenant de l'hy-

drogène est mélangé avec des oxydes du carbone ou avec des gaz en contenant et utilisé pour la synthèse catalytique du pétrole, après quoi le gaz final plus riche en méthane qui en résulte est à nouveau soumis à la décomposition pyrogénée du méthane.

5. L'hydrogène libre produit au cours de la décomposition est utilisé en totalité ou en partie pour l'hydrogénation des hydrocarbures non saturés ou aromatiques résultant de la décomposition pyrogénée du méthane.

6. La chaleur des gaz de réaction qui s'échappent de la cuve du four est utilisée pour le chauffage préalable des gaz employés pour le chauffage de la cuve.

7. On règle la vitesse de circulation du méthane ou du gaz contenant du méthane dans la cuve de telle manière qu'elle diminue dans la proportion où la cuve du four se refroidit.

8. La cuve est revêtue à l'aide d'un matériau et remplie de corps de garnissage tels qu'ils favorisent la décomposition du méthane, mais s'opposent par contre à la formation de carbone libre.

F. FISCHER ET H. PICHLER.

Par procuration :

BLÉRAY.

