

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 908.013



## Procédé de fabrication d'hydrocarbures synthétiques.

M. LUCIEN ELOUARD résidant en France (Bouches-du-Rhône).

Demandé le 31 mai 1944, à 15<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Lyon.

Délivré le 6 août 1945. — Publié le 28 mars 1946.

[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 1903.]

Cette invention a pour objet un procédé permettant, dans un cycle opératoire complet et en partant de matières premières d'obtention facile et peu coûteuse, de fabriquer en continu des hydrocarbures synthétiques et de récupérer des sous-produits utilisables directement dans le cycle opératoire et ailleurs, dans l'économie industrielle.

Ce procédé consiste essentiellement à amener en contact une solution de carbonate d'ammonium à l'état pulvérisé avec un mélange fortement chauffé de carbone et d'alumine (ce mélange étant avantageusement à l'état de blocs, boulets ou agglomérés) de façon à provoquer un dégagement simultané d'oxyde de carbone et d'hydrogène libres, et à obliger ces deux gaz à se combiner grâce à la présence d'un catalyseur convenable pour former un hydrocarbure qu'on peut recueillir, après condensation, à l'état liquide.

Les agglomérés formés du mélange de carbone et d'alumine sont obtenus rationnellement en agglutinant ces deux constituants, dans des presses de type connu, à l'état broyé ou pulvéulent à l'aide d'un liant convenable quelconque (tel que brai ou à la rigueur poix ou analogue).

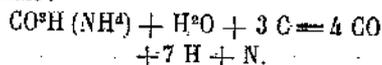
Les proportions sont avantageusement en poids : charbon 10 parties, alumine 28 parties. Le charbon utilisable pour la production

de ces agglomérés peut provenir des sources les plus diverses : le coke de tourbe, dont l'emploi est peu pratique dans les gazogènes mobiles en raison de sa légèreté, a son utilisation toute indiquée pour la production des agglomérés. On peut également prévoir la transformation de tous les débris organiques ménagers par carbonisation.

Les agglomérés formés de carbone et d'alumine agglutinés par un liant sont chauffés dans un récipient convenable formant chambre de réaction à une température de l'ordre de 1500° à 1600°, et la solution de carbonate d'ammonium est pulvérisée sur ces agglomérés (qui peuvent être brassés) au moyen d'un dispositif distributeur tel qu'un arroseur-atomiseur.

Le catalyseur peut être constitué par un oxyde de cobalt ou de nickel préalablement soumis à une température de l'ordre de 300° dans un courant d'hydrogène. Ce catalyseur agit dans une chambre placée en aval de la chambre de réaction. La catalyse se déroule à 200° environ.

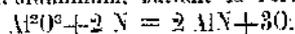
Dans la chambre de réaction il se dégage non seulement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène libres mais aussi de l'azote, suivant la formule :



Mais la molécule d'azote qui se dégage ne

reste pas libre c'est-à-dire à l'état gazeux; elle se recombine aussitôt à l'alumine contenue dans le mélange dont sont formés les agglomérés chauffés et forme avec cette alumine un

5 azoture d'aluminium, suivant la formule :



L'expérience permet de vérifier que 500 grammes d'oxyde de carbone et 52 grammes d'hydrogène passant dans des conditions ap-

10 propriées sur le catalyseur donnent naissance à 120 grammes d'hydrocarbure liquide. Ceci postule la dissociation de 1067 grammes de solution de carbonate d'ammonium nécessitant une consommation de 390 grammes de char-

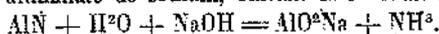
15 bon en poudre. Il reste un excédent de 743 grammes d'oxyde de carbone qui, suivant une caractéristique subsidiaire du présent procédé, est recueilli et utilisé pour produire du carbonate d'ammonium, réalisant ainsi une première

20 récupération. A cet effet, cet excédent d'oxyde de carbone est, après transformation en gaz carbonique, admis à barboter dans une solution ammoniacale. On recueille du carbonate d'ammonium qui est réutilisable dans la cham-

25 bre de réaction.

Une seconde récupération est réalisée en traitant l'azoture d'aluminium qui se forme dans la chambre de réaction, comme indiqué ci-dessus, par une solution de soude caustique. Ceci four-

30 nit de l'ammoniaque gazeuse et une solution d'aluminate de sodium, suivant la formule :



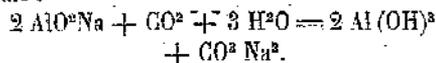
Cet ammoniaque gazeux est recueilli dans l'eau pour donner naissance à une solution am-

35 moniacale qu'on emploie à la production de carbonate d'ammonium en utilisant le gaz carbonique provenant de l'excédent d'oxyde de carbone comme indiqué ci-avant.

Une troisième récupération est effectuée en traitant la solution d'aluminate de sodium par du gaz carbonique, ce qui donne un précipité d'alumine hydratée réutilisable dans le cycle

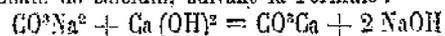
40 après calcination. On recueille à part une solution de carbonate de sodium, suivant la formule :

45



Une quatrième récupération est réalisée en traitant par de la chaux le carbonate de sodium, ce qui donne de la soude caustique et du car-

50 bonate de calcium, suivant la formule :



Le carbonate de calcium chauffé donne de la chaux qui est réutilisable dans le cycle après hydratation. Quant à la soude caustique, elle est réutilisable, elle aussi, dans le cycle pour

5: le traitement de l'azoture d'aluminium, comme indiqué ci-avant.

Le dessin schématique annexé qui matérialise graphiquement l'invention permet de mieux suivre le processus opératoire et les diverses

6: récupérations auxquelles se prête le procédé.

Comme on le voit, il est prévu sur le trajet opératoire principal (partie gauche) en aval du stade de la catalyse un stade de condensation de l'hydrocarbure gazeux en hydrocarbure li-

6: quide qu'on peut recueillir directement à la sortie du condenseur. Au delà de celui-ci, l'excédent d'oxyde de carbone est transformé en gaz carbonique qui, ajouté à une solution am-

7: moniacale, est converti en carbonate d'ammonium. La flèche aboutissant à la chambre de réaction symbolise cette première récupération.

La partie droite du schéma figure les autres récupérations : L'azoture d'aluminium formé,

7: comme il a été dit, dans la chambre de réaction fournit de l'ammoniaque gazeux et une solution d'aluminate de sodium qui sont utilisés comme indiqué ci-avant. Les flèches mettent en évidence les modes de réutilisation des

8: produits de récupération.

Les détails de réalisation peuvent varier sans s'écarter de l'invention. C'est ainsi notamment que le procédé peut être réalisé sans récupération ou avec certaines seulement des récupérations ici indiquées. Mais il est évident que le prix de revient des hydrocarbures sera d'autant plus faible que les récupérations seront mieux conduites et contribueront davantage à leur fabrication. Les diverses opérations peuvent être effectuées avec les appareillages industriels courants.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication d'hydrocarbures synthétiques, caractérisé par une ou plusieurs des particularités suivantes :

a. On amène en contact une solution de carbonate d'ammonium à l'état pulvérisé avec un mélange fortement chauffé de carbone et d'alumine, de façon à provoquer un dégagement simultané d'oxyde de carbone et d'hydrogène libres, et on oblige ces deux gaz à se combiner en les amenant en présence d'un catalyseur

chauffé pour former un hydrocarbure qu'on peut recueillir, après condensation, à l'état liquide;

b. Le mélange de carbone et d'alumine est préalablement mis sous forme d'agglomérés à l'aide d'un liant tel que du brai;

c. Les agglomérés sont chauffés dans une chambre de réaction à une température de l'ordre de 1500° à 1600° et y sont soumis à l'arrosage par la solution de carbonate d'ammonium fortement divisée par pulvérisation ou atomisation;

d. Le catalyseur peut être un oxyde de cobalt ou de nickel préalablement soumis à une température de l'ordre de 300° à un courant d'hydrogène; ce catalyseur agit sur l'oxyde de carbone et l'hydrogène dans une chambre de catalyse à 200°;

e. L'oxyde de carbone excédentaire qui ne se combine pas à l'hydrogène pour former l'hydrocarbure est transformé en gaz carbonique qui est converti en carbonate d'ammonium (première récupération) par barbotage dans une solution ammoniacale;

f. L'azote libéré dans la chambre de réaction s'y recombine avec l'alumine pour former un azoture d'aluminium qui est traité par une solution de soude caustique pour former de l'ammoniaque gazeuse et une solution d'aluminate de sodium, cette ammoniaque servant (deuxième récupération) à la production de la solution ammoniacale pour la régénération du carbonate d'ammonium à l'aide du gaz carbonique;

g. L'aluminate de sodium est traité par le gaz carbonique pour former un précipité d'alumine et une solution de carbonate de sodium réutilisables (troisième récupération);

h. Ce carbonate de sodium est traité par de la chaux pour donner de la soude caustique réutilisable (quatrième récupération).

LUCIEN ELOUARD.

Par procuration :

L. MAUVAULT.

