

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. XIV. — Cl. 4.

N° 620.653

Procédé et appareillage pour l'obtention de pétroles artificiels.

M. HENRI SPINDLER résidant en France (Seine-et-Oise).

Demandé le 26 novembre 1925, à 14<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 22 janvier 1927. — Publié le 27 avril 1927.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

La faculté d'hydrogéner différents corps organiques par la seule présence de matières catalysantes est connue depuis longtemps. Dès 1879 Sabatier et Senderens ont établi que le nickel convenait tout spécialement pour l'hydrogénation directe des composés organiques volatils. C'est ainsi qu'ils obtenaient, en soumettant de l'acétylène mélangé à de l'hydrogène en excès à l'action catalysante du nickel, des carbures saturés présentant, suivant les conditions chimiques et physiques de leurs essais, les caractères des pétroles naturels des différentes origines.

La voie pour l'obtention de pétroles artificiels était ainsi tracée car la synthèse de l'acétylène réalisée en 1868 par Berthelot (*Annales Chimie Physique*, 4, 13.143) permettait la fabrication économique de ce gaz à partir des éléments carbone et hydrogène libre.

La fabrication de pétroles artificiels par l'application des découvertes précitées offre un grand intérêt en raison des prix élevés actuels des pétroles et la présente invention a pour but de réaliser, par un procédé et un appareillage simple, la production continue de produits susceptibles de concurrencer utilement les pétroles naturels.

Le procédé consiste à faire passer du gaz d'éclairage préchauffé sur du coke incandes-

cent soumis à l'action d'un courant électrique et à soumettre les gaz ainsi transformés, formés d'acétylène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, à une hydrogénation catalytique pour laquelle la matière catalysante est maintenue constamment en suspension colloïdale.

Le dessin annexé montre schématiquement une coupe verticale des principaux appareils pour la réalisation de ce procédé.

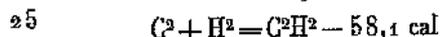
Sur le dessin est représenté le four électrique dans lequel le gaz d'éclairage, par dissociation du méthane et combinaison de l'hydrogène avec le carbone contenu dans le coke, donne lieu à une formation d'acétylène. Dans la pratique, ces fours électriques seront le mieux placés au-dessous des fours à coke pour pouvoir être chargés directement avec le coke incandescent produit dans ceux-ci par la distillation du charbon. D'autre part, les produits de distillation, recueillis après épuration préalable dans un gazomètre, fourniront le gaz d'éclairage nécessaire pour alimenter les fours électriques, de sorte que production de coke et de gaz d'éclairage s'équilibrant, une fabrication continue pourra s'établir à partir de la houille.

Dans le four électrique, *a* est un cylindre en graphite ou toute autre matière analogue réfractaire et conductrice de l'électricité, chauffé à des températures aussi élevées que

possible au moyen de distributeurs *b* alimentés en gaz et en air sous pression ou chauffés par tout autre combustible. Ce cylindre forme électrode, les autres électrodes étant placées

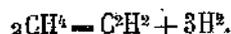
5 en c.

En régime de marche il s'établira entre ces électrodes non un arc unique et continu mais bien une multiplicité de petits arcs localisés s'établissant entre les morceaux de coke 10 disposés dans le four. Ce four est établi d'après les résultats d'expérience obtenus par J. J. Thomson (*Electrical Review* 37, p. 571, 1895) d'après lesquels un échauffement préalable de la cathode favorise l'établissement 15 d'un arc voltaïque avec une mise en jeu d'énergie électrique très faible. Les phénomènes déclanchés par l'arc électrique, tel que l'ionisation du milieu gazeux, la pulvérisation électrique du coke et l'exaltation des affinités, 20 se trouvent intensifiés et provoquent la combinaison du carbone et de l'hydrogène et la transformation en acétylène dans des conditions telles que l'énergie calorifique absorbée par la réaction endothermique :



n'est pas fournie uniquement par transformation d'énergie électrique mais pour la plus grande partie par les calories apportées de 30 l'extérieur par le chauffage direct au gaz ou autre combustible.

Dans le même four aura lieu la décomposition du méthane suivant la formule :



35 Après passage dans le four, le mélange composé d'acétylène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone sort par le tuyau *d*, passe dans des épurateurs *e*, *e'* et est refoulé par le compresseur *f* dans le tube catalyseur *g* rempli de 40 paraffine ou de toute autre matière liquide à température ordinaire, à point de fusion élevé et non électrolyte. La partie inférieure de ce tube qui est refroidie par un serpentif *h* renferme du nickel pulvérisé, agent bien 45 connu d'hydrogénation catalytique ou un autre agent analogue.

Le nickel forme avec l'oxyde de carbone le nickel tétracarbonyle  $Ni(CO)_4$  qui monte à l'état gazeux à la partie supérieure du tube *g*. 50 Cette partie est chauffée, soit électriquement par une résistance *i*, soit par tout autre moyen,

à environ 200° ou 300°C. de sorte que le nickel tétracarbonylé se décompose en oxyde de carbone et en nickel qui est dispersé à l'état 55 colloïdal dans la paraffine remplissant le tube. Le nickel détermine la fixation de l'hydrogène sur l'acétylène et la condensation de ce dernier et on obtient des composés ayant les différents caractères du pétrole, le nickel dispersé se 60 coagule après un certain temps et retombe à la partie inférieure du tube *g* à l'état de poudre, et le cycle de formation et de décomposition du nickel tétracarbonylé recommence.

Si l'on maintient le nickel en suspension 65 par des moyens mécaniques, par exemple par insufflation énergique de gaz, on peut réunir le tube en une seule zone chaude, la formation et la décomposition du nickel tétracarbonylé pouvant se produire dans ces conditions d'une 70 manière spontanée.

Le tube catalyseur est relié à des serpentins *j* et *j'* plongés dans un bac de réfrigération *k* et dans lesquels les hydrocarbures formés sont 75 liquéfiés et s'écoulent dans les réservoirs *l*, *l'*.

Une conduite de retour *m* ramène les gaz ayant échappé à la liquéfaction au gazomètre de départ *n* d'où ils repartent pour effectuer le même cycle.

RÉSUMÉ :

80

1° Procédé d'obtention de pétrole artificiel consistant à faire passer du gaz d'éclairage préchauffé sur du coke incandescent soumis à l'action d'un courant électrique et à soumettre les gaz ainsi transformés, formés d'acétylène, 85 d'hydrogène et d'oxyde de carbone, à une hydrogénation catalytique maintenant constamment la matière catalysante en suspension colloïdale.

2° Un mode de réalisation du procédé dans 90 lequel le tube catalyseur renferme comme dispersoïd de la paraffine et contient comme agent dispersé du nickel, et donne un cycle continu entre une zone froide inférieure où se fait la combinaison du nickel à l'oxyde de 95 carbone en nickel tétracarbonylé et une zone supérieure chaude d'hydrogénation où le nickel tétracarbonylé montant sous forme gazeuse se décompose, le nickel libéré à l'état colloïdal se coagulant et retombant par la 100 pesanteur à la zone inférieure.

3° Un appareillage pour la réalisation du procédé comprenant un four électrique dont la cathode est chauffée par un combustible de

telle sorte que les calories absorbées par la  
combinaison de l'hydrogène au carbone du  
coke pour la formation de l'acétylène ne sont | pas fournies par l'arc électrique mais par  
l'énergie calorifique engendrée par la com- 5  
bustion du combustible.

H. SPINDLER.

Par procuration :

sa.

