

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 647.981

931

Procédé pour l'hydrogénation de matières contenant du carbone.

M. FRIEDRICH JAKOB MARTIN HANSEN résidant en Suisse.

Demandé le 28 janvier 1928, à 10^h 41^m, à Paris.

Délivré le 6 août 1928. — Publié le 4 décembre 1928.

(Demande de brevet déposée en Suisse le 2 février 1927. — Déclaration du déposant.)

Le nouveau procédé comprend l'hydrogénation de matières contenant du carbone, telles que par exemple le charbon, les hydrocarbures solides, liquides ou gazeux, l'oxyde de carbone ou des mélanges contenant de l'oxyde de carbone, par exemple, le gaz à eau, à l'aide de décharges électriques, telles que par exemple l'arc électrique ou la distance explosive pour la production d'hydrocarbures à point d'ébullition bas. L'addition d'hydrogène aux matières sus-mentionnées connue sous le nom d'hydrogénation, a été expérimentée dans de nombreux procédés.

Les procédés connus font usage, soit de pressions très hautes, reuchrissant ainsi la fabrication, soit de catalyseurs sensibles, exigeant un traitement spécial des produits à hydrogéner.

Conformément à la présente invention, on a trouvé que l'hydrogénation de matières contenant du carbone, par exemple, de charbon, d'hydrocarbures à l'état gazeux ou solide, réussit plus facilement que d'après les procédés connus jusqu'à présent, lorsque l'hydrogénation a lieu à l'aide d'un arc électrique ou d'une distance explosive formés sous un liquide, apte à servir comme solvant pour les produits hydrogénés susceptibles de se produire. L'application d'un arc électrique ou d'une distance explosive permet

la préparation simultanée d'un colloïde catalyseur; ainsi il est important pour le nouveau procédé qu'au moins une des électrodes de l'arc électrique ou de la distance explosive se compose d'un métal ayant une action catalytique comme réducteur. Le même effet peut être obtenu par exemple en ajoutant à une électrode se composant de charbon un métal ou un sel de métal ayant une action catalytique tel que le carbonate de nickel. La construction de l'appareillage et la décharge électrique doivent être de sorte que pendant que la décharge a lieu de manière connue, la formation colloïdale du métal de l'électrode ou du sel se produise dans le liquide. Pour faciliter l'accomplissement de l'hydrogénation, le catalyseur colloïdal formé doit être chargé d'hydrogène. Dans ce but, les électrodes sont perforées dans leur direction axiale ou enveloppées d'un manteau (par exemple d'un tube de quartz); l'hydrogène ou les mélanges d'hydrogène ainsi que le produit à hydrogéner peuvent être introduits par ces perforations ou manteaux et amenés directement vers la décharge électrique ayant lieu sous la surface du liquide.

L'efficacité du nouveau procédé s'explique par la dissociation de l'hydrogène introduit dans l'arc électrique ou dans la distance explosive. Il est bien connu que l'hydrogène dissocié atomique a une action chimique

Prix du fascicule : 5 francs.

spéciale. En outre, ainsi qu'il a déjà été indiqué plus haut, le métal ou le sel de l'électrode est transformé par l'action de l'arc électrique ou de la distance explosive en une dispersion colloïdale permettant ainsi au colloïde de se charger simultanément d'hydrogène. Il est aussi connu que l'action d'un catalyseur est particulièrement efficace lorsque le catalyseur est amené à l'état colloïdal en contact avec le produit à hydrogéner.

La chaleur nécessaire pour le procédé d'hydrogénation est délivrée par la décharge électrique; le solvant dans lequel les produits d'hydrogénation se dissolvent, sert aussi de régulateur de chaleur étant donné qu'à l'aide d'une pompe on le fait circuler continuellement à travers l'appareillage d'hydrogénation et une installation réfrigérante. Dans ce circuit, un appareil de distillation est intercalé où le solvant est délivré des produits d'hydrogénation dissous. Dans l'installation réfrigérante, la température du liquide en circulation est réglée.

Exemple 1. — Comme exemple du nouveau procédé, la transformation par hydrogénation d'un hydrocarbure solide, tel que la naphthaline, en un hydrocarbure volatil sera décrite.

Dans un récipient approprié (autoclave), deux électrodes sont fixées de manière à ce qu'entre elles un arc électrique à haute tension ou de préférence une décharge de condensateur oscillante puisse se produire. Les électrodes servent en même temps à l'introduction de l'hydrogène et de la naphthaline à hydrogéner, mélangée sous forme de vapeur avec de l'hydrogène; dans ce but les électrodes sont perforées dans leur direction axiale ou enveloppées d'un manteau. Conformément au présent procédé, au moins une des électrodes se compose d'un métal ayant une action catalytique, par exemple de nickel. La décharge électrique a lieu sous un liquide servant de solvant pour les produits d'hydrogénation; en ce cas ce liquide sera de préférence de la tétrahydronaphtaline. On remplit le récipient avec ce solvant de manière à ce que la décharge électrique se produise sous la surface du liquide. On a soin de faire circuler continuellement le solvant et de le faire passer par une installation réfrigérante où la température du liquide est réglée. On introduit les vapeurs de naph-

line mélangées avec un excès d'hydrogène par une des électrodes, tandis que par la seconde électrode de l'hydrogène est introduit. Dès que le circuit électrique est fermé et que les décharges électriques ont lieu, une dispersion colloïdale du métal de l'électrode dans le solvant se forme et l'hydrogénation de la naphthaline commence.

Les produits d'hydrogénation se dissolvent dans la tétrahydronaphtaline; on fait traverser cette solution dans une installation réfrigérante et ensuite dans un appareil de distillation où les produits d'hydrogénation sont séparés. L'appareillage peut aussi être modifié de manière à ce que les produits d'hydrogénation puissent s'échapper directement du récipient d'hydrogénation à l'état de vapeurs et soient conduits ensuite dans un appareil réfrigérant. Pour obtenir un degré d'hydrogénation plus avancé ou un rendement plus élevé, le liquide obtenu peut de nouveau être évaporé et ramené aux électrodes. L'hydrogène, non employé pour le procédé d'hydrogénation, circule continuellement à travers l'appareillage à l'aide d'une pompe.

Exemple 2. — Comme second exemple, le même procédé appliqué à l'hydrogénation de matières gazeuses contenant du carbone, telles que le gaz à eau, sera décrit.

L'appareillage et le solvant restent les mêmes; au lieu de vapeur de naphthaline, on introduit par une des électrodes ou par les deux du gaz à eau formé dans un générateur. Afin d'accélérer l'hydrogénation et la condensation, l'introduction du gaz à eau peut être effectuée sous pression modérée.

Exemple 3. — Le même procédé peut être appliqué à l'hydrogénation de charbon, de préférence à du coke obtenu par distillation sèche de lignite ou de tourbe. Le charbon ou le coke est pressé en forme d'électrodes et est employé comme électrode dans l'appareillage décrit dans l'exemple 1. On mélange avantageusement le charbon ou le coke pulvérisé avant leur moulage avec un sel métallique ou on ajoute un fil métallique dans le moule. L'addition de métal améliore d'une part la conductibilité de l'électrode en charbon pressé et produit d'autre part le catalyseur décrit déjà plus haut. L'introduction de l'hydrogène a lieu directement par l'élec-

trode ou par le manteau enveloppant l'électrode ainsi qu'il a été indiqué à l'exemple 1.

Un solvant approprié pour l'hydrogénation directe de charbon est un mélange se composant de tétrahydronaphtaline et d'alcool isobutylique. Il est aussi avantageux dans cette hydrogénation d'élever la pression dans l'appareillage à environ 10 atmosphères.

L'addition d'hydrogène au carbone dispersé par la décharge a lieu à proximité immédiate de la décharge électrique avec le concours du catalyseur colloïdal formé simultanément.

RÉSUMÉ.

15 La présente invention vise :

1° Un procédé pour l'hydrogénation de matières contenant du carbone, telles que par exemple le charbon, les hydrocarbures solides, liquides ou gazeux, l'oxyde de carbone ou des mélanges contenant de l'oxyde de carbone, par exemple le gaz à eau, à l'aide de décharges électriques, telles que par exemple l'arc électrique ou la distance explosive consistant à produire la décharge électrique dans un courant d'hydrogène ou d'un mélange d'hydrogène sous un liquide formant un solvant pour le produit d'hydrogénation.

2° Un procédé pour l'hydrogénation de matières contenant du carbone selon 1° consistant en ce qu'au moins une des électrodes servant à la décharge électrique se compose d'un métal ayant une action catalytique réductrice, ce métal étant dispersé

par l'action de la décharge électrique à l'état colloïdal. 35

3° Des modes de réalisation du procédé définis aux 1° et 2°, consistant :

a. A introduire au moins dans une des électrodes composée par exemple de charbon pressé un fil de métal ayant une action catalytique réductrice. 40

b. A mélanger au moins à une des électrodes composée par exemple de charbon pressé une poudre métallique ayant une action catalytique réductrice ou un sel métallique pareil, par exemple du carbonate de nickel. 45

c. A employer un solvant pour les produits d'hydrogénation formant en même temps un solvant pour le catalyseur colloïdal. 50

d. A introduire l'hydrogène nécessaire pour l'hydrogénation par une ou plusieurs électrodes perforées dans leur direction axiale ou enveloppées d'un manteau et à l'amener ainsi directement vers la décharge électrique. 55

e. A introduire le produit à hydrogéner à l'état de vapeur ou de gaz mélangé avec de l'hydrogène par une ou plusieurs électrodes perforées dans leur direction axiale ou enveloppées d'un manteau et à l'amener ainsi directement vers la décharge électrique. 60

4° Les produits d'hydrogénation susceptibles d'être préparés selon le procédé des 1° à 3° et leur emploi industriel. 65

FRIEDRICH JAKOB MARTIN HANSEN.

Par procuration :
Émile BRET.