

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

422

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — CL 4.

N° 658.643

Mis à la disposition  
du Public le 17 Juin.

Procédé pour la fabrication d'un carburant synthétique.

COMPAGNIE GÉNÉRALE DES PRODUITS DE SYNTHÈSE résidant en France (Seine).

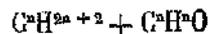
Demandé le 6 août 1928, à 16<sup>h</sup> 38<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 26 janvier 1929. — Publié le 6 juin 1929.

L'invention a pour objet un procédé pour la fabrication d'un carburant synthétique, reposant sur la polymérisation des hydrocarbures en C<sup>n</sup>, contenus dans un gaz provenant de la combustion d'un combustible quelconque.

L'un des principaux avantages du procédé consiste précisément dans la possibilité de recourir à des combustibles de toutes espèces et notamment aux combustibles de prix peu élevé. On citera par exemple les suivants : houilles grasses maréchaux, houilles collantes, houilles non collantes, houilles pour chaudières, houilles maigres flambantes, houilles à gaz, charbons à coke, anthracite boghead, schistes, lignites, tourbes, etc.

On peut également utiliser les sources de gaz qui abondent dans certaines régions. La combustion étant opérée dans des conditions que nous indiquerons plus loin, la soudure de la quantité d'hydrogène nécessaire pour obtenir la polymérisation s'obtient à l'aide d'un catalyseur particulier, et l'on arrive à former des hydrocarbures répondant à la formule :

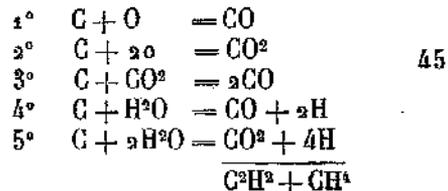


ayant pour composition centésimale :

|    |  |      |
|----|--|------|
|    | C <sup>n</sup> H <sup>2n+2</sup> ..... | 90 % |
|    | CH <sup>3</sup> } .....                |      |
| 30 | CO } .....                             | 10 % |
|    | CH <sup>4</sup> }                      |      |

La première opération à exécuter repose donc sur la production de ce gaz, qui doit avoir une composition aussi constante que possible, être en outre assez riche en hydrogène pour ne pas nécessiter d'apport extérieur. Il y a lieu de tenir compte, pour l'explication des phénomènes, de la vapeur d'eau atmosphérique et des produits volatils contenus dans le gaz de distillation.

Les phénomènes de combustion et de distillation donneront tout d'abord lieu à la première série des réactions suivantes :



seules les réactions 1 et 2 sont exothermiques.

Cette série de combustion et de décomposition donne lieu à une formation de carbures d'hydrogènes, qui sont principalement C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> et CH<sup>4</sup>.

Chacune des réactions se produit à une température déterminée par sa nature même, c'est ainsi que la réaction 3 commence à 450° et la réaction 4 au-dessus de 800°, etc., un gazogène quelconque s'appliquant à un combustible quelconque sera le générateur

Prix du fascicule : 5 francs.

indispensable du gaz nécessaire aux différentes réactions.

Après épuration et refroidissement, les gaz ainsi obtenus sont dirigés à travers un compresseur qui porte la pression à 800 gr. environ. C'est à la sortie de ce compresseur qu'ils subissent le traitement catalytique cessaire à la polymérisation. Ce traitement s'effectue dans des tubes ayant une longueur d'environ 1 m. 50, sur 25 m/m de diamètre, dimensions approximatives qui n'ont aucun caractère restrictif. Elles correspondent au passage des gaz avec une vitesse de 16 m<sup>3</sup> environ à l'heure. Ces tubes qui contiennent le catalyseur sont chauffés à une température de 80°, soit au moyen d'air chaud, soit par un petit four à résistance ou tout autre mode de chauffage.

L'agent catalyseur est d'une nature particulière, il est constitué par un sulfate double de cérium et cobalt préparé suivant un procédé qui forme une partie essentielle de l'invention.

La catalyseur a pour origine la « monazite » minéral qui se trouve en abondance au Mexique et au Canada et qui a été utilisé pour la fabrication du premier manchon destiné à l'éclairage par incandescence.

La monazite contient environ 10 % de cérium utilisable et 50 % de thorium.

La préparation très spéciale qu'elle doit subir pour fournir un catalyseur peut se résumer de la manière suivante :

Après avoir débarrassé la monazite de ses impuretés, telles que le fer et l'antimoine, on la soumet à un grillage sommaire, lequel grillage a pour but de réaliser l'oxydation des métaux.

On dissout alors le résidu dans l'acide chlorhydrique (HCl) pur, on sépare le thorium par la méthode habituelle, la liqueur est neutralisée exactement par l'ammoniac (NH<sub>3</sub>); on reprend par NO<sub>2</sub>H (acide nitrique) à 1/10, on évapore à siccité, puis on reprend par SO<sub>3</sub>H<sup>2</sup> au 1/2 (acide sulfurique), on évapore, on reprend à nouveau par SO<sub>3</sub>H<sup>2</sup> pur, on évapore une dernière fois jusqu'à fumées blanches (FM).

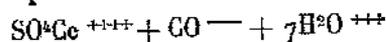
Au moment précis où un boursofflement important de la masse se produit, on ajoute une solution de cobalt à l'état de sulfate, d'une concentration ionique de 7,50 %

dans la proportion de 1/4 du poids primitif de sel traité; on évapore à nouveau à fumées blanches, on reprend par l'eau et on fait une électrolyse de sel dissous, sous 2,4 volts et 3 ampères par décimètre carré de surface, on sèche l'électrode et l'on gratte le précipité formé, ou plutôt le dépôt électrolytique.

Ce dépôt présente alors un aspect terne et légèrement métallique, on le soumet à l'action de rayons cathodiques, pendant 1/2 heure par mètre carré de surface pour une épaisseur de 5 cm. (0 m. 05).

Il est alors prêt à servir comme catalyseur dans la proportion de 0,5 pour cent de matière traitée.

Il répond à la formule :



Le mélange des gaz contenant les hydrocarbures à l'état où ils ont été fournis par la combustion et par la distillation suivant les réactions 1 à 5, subit dans les conditions qui viennent d'être indiquées une polymérisation due à l'effet du catalyseur et celle polymérisation une fois amorcée, se poursuit tant que la température reste constante.

A la sortie des tubes, les gaz passent à travers une solution contenant de l'acide sulfurique (6 %) et du sulfate de manganèse (5 %). Cette solution est conservée dans des appareils en grès ou, de préférence, dans des cornues de fonte, où elle est agitée par un courant d'air qui tend à réoxyder le sulfate de manganèse.

A la sortie de cet appareil, le carburant est condensé dans une série de réfrigérants et il est alors prêt à l'emploi.

Il est caractérisé principalement par une densité de 680 environ, la faculté de s'enflammer au contact d'une allumette, il est chimiquement neutre et distille à 61°5.

En dehors de ses qualités carburantes, c'est un remarquable solvant des corps gras, du soufre, du caoutchouc, de l'acétate de cellulose, etc.

Il est bien entendu que certains détails opératoires peuvent être modifiés sans qu'on s'écarte du cadre de l'invention pourvu que l'on conserve les caractères essentiels, qui consistent dans le traitement, en présence d'un catalyseur déterminé, des hydrocarbures résultant des réactions consécutives à la distil-

lation et la combustion d'un charbon quelconque.

RÉSUMÉ.

1° Procédé de fabrication d'un carburant  
5 synthétique, consistant à polymériser en  
 $C^2H^{2n+2} + C^2H^2O$  les hydrocarbures ré-  
pondant à la formule générale  $C^2H^{2n} + CH^2$   
qui proviennent de la combustion et de la  
10 distillation dans un gazogène ou appareil  
analogue, cette polymérisation étant obtenue  
par l'action combinée d'un chauffage à 80°  
environ, en présence d'un agent catalyseur à  
base de sulfate de cérium.

2° Préparation spéciale d'un catalyseur  
15 propre à favoriser la polymérisation ci-dessus,  
cette préparation s'effectuant à partir de la  
monazite, qu'on soumet à un grillage suivi

d'un traitement acide, puis d'une neutrali-  
sation par un alcalin et d'une succession de  
reprises par des acides et d'évaporations 20  
jusqu'à fumées blanches, après quoi le résidu,  
additionné d'une solution de sulfate de co-  
balt, est soumis à l'électrolyse, qui fournit un  
dépôt constituant le catalyseur définitif.

3° Produits industriels nouveaux consti- 25  
tués par les carburants de synthèse, doués  
également d'un pouvoir dissolvant considé-  
rable, obtenu par le procédé de polyméri-  
sation spécifié en 1° et 2°.

COMPAGNIE GÉNÉRALE DES PRODUITS  
DE SYNTHÈSE.

Par procuration :  
Office Jossz.