

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 775.799

Agents moteurs obtenus à partir de gaz de fours à coke, de gaz de cracking et de gaz analogues, et procédé pour leur fabrication et leur utilisation.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 12 juillet 1934, à 16^h 31^m, à Paris.

Délivré le 15 octobre 1934. — Publié le 9 janvier 1935.

(7 demandes de brevets et de brevets additionnels déposées en Allemagne : brevets, les 15 juillet, 9 décembre 1933, 29 janvier, 2 et 2 février 1934; brevets additionnels, les 31 juillet et 17 octobre 1933. — Déclaration du déposant.)

Il y a déjà longtemps que l'on extrait, du gaz de fours à coke, le benzol qui est bien connu à cause de ses excellentes propriétés. Il y a déjà longtemps aussi qu'on a proposé d'extraire le méthane du gaz de fours à coke, de le comprimer dans des cylindres en acier et de l'utiliser comme agent moteur. En outre on a cherché à utiliser le gaz de fours à coke tel quel comme agent moteur, après l'avoir comprimé. Toutefois l'utilisation du méthane aussi bien que du gaz de fours à coke exige l'emploi de lourdes bouteilles en acier, car il faut transporter les gaz comprimés sous une pression de 150 à 200 atmosphères. D'ailleurs, même sous cette pression, la quantité de gaz contenue dans les bouteilles en acier est relativement faible. C'est ainsi que, lorsqu'on utilise des bouteilles normales en acier, le poids de l'acier est de 12 kg. en chiffres ronds pour 1 m³ de méthane ou de gaz de fours à coke, et comme il faut naturellement que l'encombrement et le poids transporté soient limités, la quantité de gaz méthane à emporter ne permet qu'un petit rayon d'action au véhicule.

Or on a constaté qu'en partant en parti-

culier de gaz de fours à coke, mais aussi de gaz de cracking et de gaz analogues, on peut obtenir un produit semblable à la gazoline et se prêtant très bien à servir d'agent moteur, en traitant les gaz cités par les moyens connus, compression ou refroidissement, ou les deux ensemble, de façon à extraire des gaz cités un liquide contenant, en plus de propylène, de butylène, de propane, de butane et de pentane, et le cas échéant aussi de petites quantités d'homologues supérieurs de ces substances, de l'éthane et de l'éthylène en quantité de 50 % au maximum. On obtient ainsi des produits semblables à la gazoline, présentant à la température normale une pression allant jusqu'à 30 atm., liquides en majeure partie sous cette pression et pouvant être introduits dans des bouteilles légères, en raison de leur liquéfaction, en quantité beaucoup plus grande que ce n'est le cas par exemple pour le méthane. On obtient principalement des produits ayant une pression de 20 à 30 atm. Naturellement la gazoline ainsi obtenue contient encore de petites quantités d'oxyde de carbone, de méthane, d'azote, d'hydrogène et de gaz analogues.

Prix du fascicule : 5 francs.

Dans le traitement des gaz cités, en particulier toutefois du gaz de fours à coke, il est particulièrement utile de chercher à obtenir, par compression ou refroidissement, ou les deux, un mélange ayant à peu près la composition suivante :

20 à 30 % d'éthane et d'éthylène;

30 à 40 % de propylène et de butylène;

30 % de propane, de butane et de pentane.

Dans la préparation des agents moteurs on peut opérer à l'aide d'un agent de lavage approprié.

La fabrication de ce produit semblable à la gazoline peut avoir lieu de la façon suivante : On comprime le gaz de fours à coke par exemple à 10-15 atm., on laisse le gaz refroidi se détendre de façon connue avec production de travail et on utilise le froid produit pour refroidir le gaz jusqu'à environ -120 à -140° . Le refroidissement préalable a lieu de façon connue par échange de chaleur entre des gaz qui arrivent et des gaz qui partent. L'acide carbonique et la vapeur d'eau peuvent être séparés de façon connue avant ou immédiatement après la compression, ainsi que la naphthaline. On peut aussi supprimer le lavage usuel au benzol, le gaz étant débarrassé du benzol en même temps que de la gazoline. On obtient alors un mélange de benzol et de gazoline, mélange dont la gazoline est facile à séparer par évaporation pendant la détente. On peut naturellement aussi laisser certaines quantités de benzol dans la gazoline et utiliser le mélange comme agent moteur. De même, on peut extraire la gazoline par un lavage au moyen d'essence et d'autres agents moteurs ou la mélanger ultérieurement avec ceux-ci.

Comme agent de lavage pour la gazoline on peut aussi utiliser les huiles de lavage connues, convenablement stables à basse température, telles que le toluène, les benzols lourds, etc.

La détente du gaz comprimé peut aussi avoir lieu par échelons ou incomplètement et le gaz obtenu sous pression peut être envoyé directement dans des conduites qui le transportent au loin.

On a déjà dit qu'en plus de la composition indiquée en particulier, on peut cher-

cher à obtenir une composition telle qu'en plus des homologues supérieurs, en particulier le propylène, le butylène, le propane, le butane, le pentane, le mélange d'éthane et d'éthylène soit contenu en quantité de 50 % au maximum. Il est indispensable de maintenir cette limite maxima pour obtenir un agent moteur dont la pression ne dépasse pas 30 atm. à la température normale. Les mélanges de cette composition sont obtenus par exemple à partir de gaz de fours à coke provenant de charbons particuliers ou d'autres gaz ayant une composition particulière. D'autre part, en utilisant les mêmes mélanges de départ que ceux à partir desquels on peut obtenir un agent moteur ayant la composition caractérisée plus haut, par exemple en utilisant un gaz de coke ayant une composition sensiblement constante, on peut aussi en extraire, par condensation et par des modes opératoires de différentes natures, des mélanges appropriés ayant une composition autre que la composition caractérisée en particulier, mais dont la teneur en éthane et en éthylène ne dépasse pas toutefois 50 %. Les différentes proportions des divers éléments constitutifs peuvent être obtenues par exemple par une condensation conduite de différentes façons.

La proportion de propane, propylène, butane, butylène et d'autres hydrocarbures ayant un poids moléculaire plus élevé, contenus dans la quantité totale, n'a qu'une petite influence sur la pression pouvant être tolérée pour le liquide. Par contre cette pression est déterminée en premier lieu par la teneur en éthane et en éthylène. On a déjà dit que la somme de ces deux hydrocarbures ne doit pas dépasser 40 à 50 % en volume dans le mélange vaporisé, pour que la pression ne dépasse pas à peu près 30 atm. aux températures possibles pour la conservation. C'est ainsi qu'on a trouvé par exemple un mélange de 23 % en volume de C^2H^4 , 23 % en volume de C^2H^6 , 6 % en volume de $C^3H^6 + C^3H^8$ et 48 % de $C^4H^8 + C^4H^{10}$ a une pression de 20 atm. à $20^{\circ} C.$ à l'état condensé. Un mélange ne contenant que 19 % de $C^4H^8 + C^4H^{10}$ en plus de 32 % de $C^2H^4 + C^2H^6$ et 48 % de $C^3H^6 + C^3H^8$ donne la même pression.

En plus de l'application simultanée

d'agents de lavage dans la préparation des agents moteurs par compression ou refroidissement, ou les deux à la fois, l'application d'agents d'absorption, en particulier de charbon actif, a donné en particulier de bons résultats. On réussit notamment à régler la teneur en éthane et éthylène à une valeur quelconque allant jusqu'à 50 % du mélange total.

10 Alors qu'on ne réussit, lorsqu'on utilise des agents de lavage, qu'à séparer les gaz désirés et à les extraire du gaz de fours à coke simultanément avec des quantités telles d'hydrogène, de méthane et d'acide carbonique, qu'une séparation de ces gaz qui augmentent la pression est nécessaire, le charbon actif a l'avantage que les gaz désirés sont obtenus pratiquement purs de tous les éléments constitutifs gênants.

20 On a constaté qu'il est particulièrement avantageux de traiter les gaz au moyen de charbon actif à une pression élevée. C'est ainsi par exemple que l'on réussit à obtenir, à une pression d'environ 11 atm., jusqu'à 25 gr. d'éléments constitutifs semblables à la gazoline par m³ de gaz de fours à coke débenzolés. L'analyse des gaz extraits du charbon actif et condensés à basse température n'a donné que quelques pourcents d'hydrogène et de méthane, tandis qu'un produit obtenu par lavage au toluène contient environ 30 % de méthane qu'il faut éliminer avant la compression. Pour l'adsorption au moyen de charbon actif, il convient d'utiliser des températures de 0° et au-dessous, tandis qu'à la température normale et à une pression de 10 atm. on obtient des charges d'environ 6 % du poids du charbon actif, charges qui augmentent considérablement à une température plus basse. Pour obtenir la composition désirée pour le gaz on peut, en observant la composition finale du gaz, interrompre la charge après avoir atteint une concentration en hydrocarbures lourds devant être fixée dans chaque cas, ou pratiquer une désorption fractionnée des éléments constitutifs adsorbés par le charbon actif. On a constaté qu'il est particulièrement utile de procéder, avant l'adsorption par le charbon actif à une adsorption au moyen de gel de silice, le gel de silice retenant principalement ceux des éléments constitu-

tifs du gaz de fours à coke qui provoquent l'encrassement du charbon actif par des produits résineux ce qui fait que l'on obtient une plus longue durée du charbon actif, le gel de silice pouvant d'ailleurs être régénéré par expulsion et calcination lorsqu'il est épuisé. On peut aussi procéder à l'extraction du benzol contenu dans le gaz d'éclairage conjointement avec l'extraction des corps semblables à la gazoline.

Une autre variante du procédé est donnée par le fait que l'on ne fait adsorber par du charbon actif qu'une partie du benzol ou des éléments semblables à la gazoline, tandis qu'on obtient une autre partie par traitement du gaz au moyen d'agents de lavage. L'utilisation de charbon actif a en particulier, sur celle d'agents de lavage seuls, l'avantage que les vases d'adsorption sont petits lorsque le lavage est effectué sous pression, parce que le charbon peut être chargé considérablement plus que les agents de lavage. En outre il n'est pas nécessaire de refouler des agents de lavage dans le gaz sous pression en dépensant des efforts considérables.

Les agents moteurs semblables à la gazoline obtenus au moyen de charbon actif se distinguent par leur faible action d'encrassement résineux. Il est surprenant de constater que le charbon actif a même pu être appliqué à cette nouvelle opération industrielle d'obtention d'agents moteurs semblables à la gazoline en partant du gaz de fours à coke, car déjà dans la production du benzol au moyen de charbon actif il a fallu surmonter les plus grandes difficultés d'ordre technique par suite de l'encrassement résineux du charbon, ce qui fait qu'il fallait s'attendre de prime abord à l'impossibilité d'appliquer le procédé par suite de l'encrassement résineux du charbon, principalement avec l'application de pression.

On a reconnu que l'on peut utiliser d'une façon tout particulièrement avantageuse l'absorption des éléments semblables à la gazoline en combinaison avec des procédés dans l'application desquels le gaz de coke est mis sous pression, et d'ailleurs à un degré tout particulier en combinaison avec la distribution de gaz à de grandes distances. Des pressions inférieures à 10 atm. et en parti-

oulier des pressions comprises entre 1 et 5 atm. conviennent remarquablement bien à l'extraction des éléments constitutifs de la gazoline contenus dans les gaz cités et en particulier dans le gaz de coke. Les avantages obtenus par l'application de ces pressions remarquablement basses sont les suivants :

Vis-à-vis de l'adsorption à la pression normale on obtient, avec une pression croissante, une augmentation sensible de la charge du charbon actif. La capacité de charge pour l'éthane et l'éthylène, ainsi que leurs homologues gazeux dans des conditions normales, augmente déjà pour des augmentations de pression relativement faibles comprises entre 1 et 5 atm. eff., tandis que, pour les éléments constitutifs plus difficilement adsorbables, l'augmentation n'est que relativement faible, ce qui fait qu'on obtient une charge plus grande du charbon actif sans modifications sensibles de la composition. Comme la compression pour la distribution des gaz de fours à coke à de grandes distances a lieu après l'extraction du benzol par lavage et après l'élimination de l'hydrogène sulfuré, les éléments constitutifs du gaz de fours à coke qui autrement gênent l'adsorption de la gazoline, c'est-à-dire le benzol et l'hydrogène sulfuré, sont déjà également éliminés du gaz lorsqu'on intercale l'installation d'adsorption. En outre, on a encore l'avantage que la naphthaline est impérativement éliminée du gaz avec les éléments constitutifs de la gazoline, ce qui fait que cette combinaison a aussi, pour la distribution des gaz à de grandes distances, l'avantage particulier de supprimer complètement les difficultés qui, autrement, sont produites par le dépôt, dans les conduites, à grande distance, de naphthaline contenue dans le gaz comprimé. Il est surprenant de constater qu'une augmentation de pression relativement faible comme celle qui est nécessaire pour la distribution du gaz à de grandes distances permet déjà d'obtenir les bons effets d'adsorption précisément pour les éléments constitutifs désirés du gaz de fours à coke, tandis qu'il faut appliquer des pressions très sensiblement supérieures pour l'adsorption d'autres éléments constitutifs du gaz de fours à coke, par exemple

de grandes quantités d'éthylène. Pour l'adsorption elle-même on a encore l'avantage qu'au moment de la détente nécessaire pour l'expulsion et en raison des pressions relativement faibles, les quantités de gaz provenant des vases d'adsorption et devant être détendues pour être ramenées à la pression normale ne sont que relativement petites, ce qui fait qu'il n'y a pas de pertes sensibles de travail de compression. Pour utiliser aussi ces avantages lorsque les gaz sont comprimés à une pression dépassant sensiblement 5 ou 10 atm., on a constaté qu'il est utile de procéder à l'adsorption entre des étages convenables du compresseur. Lorsque l'adsorption a lieu de cette façon on a constaté aussi qu'il est utile de procéder à l'expulsion au moyen de vapeur directe, non pas après chaque charge, mais à effectuer plusieurs charges entre lesquelles on procède à un chauffage indirect. Ce n'est qu'après une, deux, trois ou plus de trois expulsions par chauffage indirect, pour lesquelles on utilise de préférence également une dépression pour l'élimination des éléments adsorbés du gaz, que l'on procède une fois à une expulsion au moyen de vapeur directe. Au lieu de charbon actif on peut aussi utiliser, dans les conditions décrites, d'autres substances à grande surface, telles que le gel de silice, et l'on obtient également des avantages en opérant avec des pressions de l'ordre de grandeur cité, vis-à-vis des pressions supérieures.

Les agents moteurs de la composition citée, constitués par 50 % d'éthane et d'éthylène au maximum et leurs homologues supérieurs gazeux à la température ordinaire, peuvent être utilisés non seulement mélangés avec de l'essence, du benzol, du toluène ou d'autres agents moteurs. L'avantage des mélanges d'éthane et d'éthylène et de leurs homologues, avantage qui est celui d'assurer des départs plus faciles par les temps froids, est encore conservé lorsqu'on mélange à ces corps, au lieu d'agents moteurs normalement liquides, des substances ayant, quant à l'ébullition, des propriétés analogues à celles des éléments constitutifs condensés à partir du gaz de coke ou d'autres gaz, éléments dont la pression d'ébullition à la température normale est également supérieure à 1 atm.

On a reconnu par exemple que les corps suivants peuvent servir de matières d'addition de ce genre : l'éther méthylique, les hydrocarbures butane, propane, etc., provenant des gaz de terre ou d'hydrogénation, ainsi que des composés non saturés tels que l'allène, l'allylène, le butylène, le butadiène. En ajoutant ces corps on peut faire varier considérablement la pression d'ébullition du mélange d'agents moteurs, mais cette pression reste toujours supérieure à 1 atm. à la température normale. En ajoutant des corps bouillant plus difficilement que l'éthane et l'éthylène on réussit par exemple à abaisser sensiblement la pression d'ébullition du mélange d'hydrocarbures obtenu à partir du gaz de fours à coke, à la température normale. En outre, on peut aussi utiliser ces mélanges avec des quantités quelconques d'agents moteurs connus en soi tels que l'essence, le benzol, l'alcool, le toluène.

Alors que l'on utilise, pour obtenir les agents moteurs cités jusqu'ici et leurs mélanges des produits de condensation extraits du gaz de coke et de gaz analogues contenant au maximum 50 % d'éthane et d'éthylène, on peut préparer, à partir du gaz de fours à coke et de gaz analogues, des mélanges propres à servir d'agents moteurs et pour lesquels le produit fini contient jusqu'à 50 % d'éthane et d'éthylène. Cet agent moteur a, quant à l'ébullition, des propriétés tout à fait analogues à celles des agents que l'on obtient en mélangeant des produits de condensation du gaz de fours à coke et de gaz analogues contenant au maximum 50 % d'éthane et d'éthylène avec d'autres combustibles. En ce qui concerne les agents moteurs dont la teneur totale en hydrocarbures bouillant le plus facilement, l'éthane et l'éthylène, atteint au maximum 50 % en volume du mélange total, on a l'avantage de pouvoir utiliser complètement les hydrocarbures éthane et éthylène bouillant facilement contenus en excès dans le gaz de fours à coke en ajoutant, pour compléter les hydrocarbures gazeux à la température ordinaire bouillant plus difficilement que l'éthane et l'éthylène et contenus en quantité insuffisante, des agents moteurs connus en eux-mêmes et liquides à la température normale.

Tous les agents moteurs cités se distinguent par les propriétés suivantes :

Tout d'abord les agents moteurs peuvent être utilisés dans tout moteur normal à combustion interne sans modifications techniques particulières apportées au moteur proprement dit ou à son carburateur. Aucun carburateur supplémentaire n'est nécessaire non plus. L'addition du combustible, ainsi que son mélange avec l'air de combustion, ont lieu dans le carburateur existant. Une modification de l'allumage n'est pas indispensable lorsqu'on utilise le combustible. En conséquence il est possible, par de simples manipulations et sans interruption de la marche du moteur, d'utiliser directement tout moteur marchant à l'essence, au benzol et en général avec un combustible liquide.

L'avantage général des gaz moteurs comprimés, avantage qui est celui d'une plus grande accélération, existe à un degré plus grand avec les mélanges en question.

La compression du combustible étant la même, la marche du moteur est considérablement plus douce qu'avec des combustibles liquides, de sorte qu'on obtient un plus grand ménagement du moteur dans les mêmes conditions. La possibilité d'augmenter la compression, possibilité qui est donnée par la plus grande propriété antidétonante, assure une plus grande économie de combustible par cheval-heure.

Toutefois, l'avantage le plus important réside dans le fait que la combustion est plus parfaite et par conséquent que le rendement thermique est plus grand. Il résulte d'essais que l'augmentation du rendement thermique par rapport aux combustibles liquides est de 25 % en chiffres ronds.

Sur le gaz de coke comprimé les mélanges conformes à l'invention ont encore l'avantage de ne pas être toxiques.

En outre, les risques d'explosion sont moindres par rapport à d'autres gaz comprimés, la tension étant plus basse.

Les agents moteurs décrits étant utilisés dans les moteurs usuels à combustible, on a constaté qu'un bon fonctionnement sans dérangement n'est pas possible lorsque la vaporisation des hydrocarbures liquides sous pression a lieu dans le récipient à pression

lui-même, des irrégularités étant produites dans la marche du moteur par la vaporisation irrégulière des éléments constitutifs ou par le refroidissement dû à la vaporisation.

- 5 C'est pourquoi il faut faire en sorte que le combustible liquide sous pression soit extrait du récipient à pression autant que possible encore liquide et utilisé à l'extérieur du récipient à pression. On peut par exemple
- 10 15 20 25 30 35
- maintenir le combustible liquide jusqu'au régulateur de pression et ne provoquer la vaporisation que dans ce régulateur. Le régulateur de pression utilisé peut être par exemple un régulateur dit à membrane comme celui qui est connu depuis longtemps pour les appareils Dräger. L'extraction du combustible sous une forme liquide hors du récipient à pression peut avoir lieu par exemple de façon qu'on prenne le combustible au fond de la bouteille placée verticalement ou convenablement inclinée, ou, la bouteille étant placée de façon quelconque, en y introduisant de façon connue un petit tube plongeur de telle sorte que ce tube débouche sous le liquide au point le plus bas de la bouteille. On a constaté en outre qu'il est utile de monter les récipients à pression sur la voiture de façon que le point de distribution se trouve à l'endroit le plus bas de la bouteille dans les côtes ou lorsque les véhicules sont inclinés par la charge. De plus, on a constaté qu'il est avantageux de chauffer, en utilisant la chaleur perdue du moteur, les tuyauteries et pièces d'appareils dans lesquels la vaporisation a lieu. Le chauffage préalable peut aussi avoir lieu par les autres moyens connus utilisés à cet effet.

RÉSUMÉ.

- 40 45 50
- Agents moteurs obtenus à partir de gaz de fours à coke et de gaz analogues ayant à la température normale une pression allant jusqu'à environ 30 atm. (20 à 30), constitués par 50 % en volume au maximum, de préférence 20 à 30 % d'éthane et d'éthylène en plus de propylène et de butylène (de préférence de 30 à 40 %) et de propane, de butane et de pentane (de préférence également 30 %), avec lesquels d'autres agents moteurs sont encore mélangés le cas échéant.

Ces agents moteurs peuvent être caracté-

risés en outre par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. Ils sont constitués par des hydrocarbures saturés ou non obtenus comme ci-dessus à partir de gaz de fours à coke ou d'autres gaz industriels analogues, ayant à la température normale une pression de vapeur supérieure à 1 atm., avec d'autres composés contenant du carbone, de l'hydrogène et le cas échéant de l'oxygène, ayant également à la température normale une pression de vapeur supérieure à 1 atm.;

b. A ces mélanges d'hydrocarbures on ajoute des hydrocarbures saturés provenant de gaz de terre ou de gaz d'hydrogénation;

c. On peut notamment ajouter des corps tels que l'allène, l'allylène, le butylène, le butadiène ou l'éther méthylique;

d. Les hydrocarbures saturés ou non peuvent être mélangés avec de l'essence, du benzol, du toluène ou d'autres agents moteurs connus dans lesquels les hydrocarbures bouillant le plus facilement, c'est-à-dire l'éthane et l'éthylène, représentent au maximum 50 % en volume du mélange total, la pression de vapeur du mélange d'agents moteurs à la température normale étant supérieure à 1 atm., mais ne dépassant pas 30 atm.

2° Procédé de préparation d'un agent moteur comme ci-dessus, procédé caractérisé par le fait qu'on isole des gaz les éléments constitutifs de l'agent moteur (éléments constitutifs de la gazoline) à l'aide d'une pression, du froid, d'agents de lavage et d'adsorption, tels que des huiles de lavage, du toluène, des benzols lourds, du charbon actif, du gel de silice, etc.

Ce procédé peut être caractérisé en outre par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. Lorsqu'on utilise du charbon actif l'absorption ou la désorption, ou les deux, ont lieu d'une façon fractionnée, ou le charbon actif est remplacé dans certaines phases par des agents de lavage appropriés;

b. Avant l'absorption au moyen de charbon actif on procède à une absorption au moyen de gel de silice;

c. Lorsque l'adsorption a lieu après l'élimination du benzol et de l'hydrogène sulfuré, elle est effectuée de préférence après

la compression du gaz à 1-10 atm. eff., de préférence 1-5 atm. eff. dans les opérations, par exemple dans la distribution de gaz à de grandes distances, dans lesquelles le gaz est utilisé ultérieurement sous une pression élevée;

d. L'adsorption est effectuée entre des étages correspondants du compresseur;

e. Au lieu de charbon actif on utilise, pour l'adsorption, d'autres corps ayant une grande surface;

f. On prépare des mélanges quelconques avec les matières citées;

g. On ajoute des agents moteurs connus à ces mélanges;

h. On extrait le combustible moteur du ré-

cipient à pression entièrement ou en majeure partie liquide et on assure sa vaporisation de façon appropriée pendant son trajet jusqu'au moteur;

i. Avant la vaporisation on chauffe le liquide au moyen de la chaleur perdue du moteur ou aussi d'une autre façon;

j. On fait en sorte que la vaporisation des fractions non encore vaporisées par le chauffage préalable ait lieu dans le régulateur de pression.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINUY.