

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 719.035

Procédé d'obtention d'hydrocarbures riches en carbone à partir d'hydrocarbures plus pauvres.

MM. FRANZ FISCHER et HERMET PICHLER résidant en Allemagne.

Demandé le 23 juin 1931, à 16<sup>h</sup> 11<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 13 novembre 1931. — Publié le 1<sup>er</sup> février 1932.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 18 juillet 1930. — Déclaration des déposants.)

On sait que l'on peut, en partant d'hydrocarbures pauvres en carbone, en obtenant d'autres plus riches, par exemple, en partant de méthanes, obtenir de l'acétylène plus riche en carbone, en chauffant ces hydrocarbures à température élevée. On sait en outre que, non seulement on peut réaliser ce chauffage, par exemple par chauffage électrique ou par l'arc, mais encore que l'on peut obtenir la température nécessaire, en mélangeant l'hydrocarbure à chauffer avec une quantité insuffisante d'oxygène, en obtenant ainsi une combustion partielle, ou en faisant passer cet hydrocarbure dans une flamme produite à l'aide d'une réaction chimique.

On a constaté cependant que les méthodes au moyen desquelles on obtient le chauffage par combustion partielle ne permettent de réaliser que des rendements relativement faibles, par exemple en acétylène à partir de méthane. On a trouvé, d'autre part, que par combustion partielle du méthane avec l'oxygène, on obtient finalement un gaz qui contient au maximum 3,5 % d'acétylène et que, pour augmenter la concentration en acétylène jusqu'à la valeur maxima actuelle de 5 %, il faut déjà amener tellement d'oxygène que l'opération n'est pas économique. Conformément à l'invention, on est arrivé à la

conclusion que les valeurs faibles de la concentration en acétylène obtenues par combustion partielle n'ont pas pu être augmentées parce que la disposition des appareils avait été faite sans tenir compte de certaines considérations. La durée de chauffage doit bien être suffisamment longue de façon à ce que l'on puisse former la quantité maxima d'acétylène; elle doit cependant être limitée de façon à ce qu'il reste le temps le plus court possible pour faire agir la vapeur d'eau, qui s'est formée d'abord, sur le carbure d'hydrogène formé, par exemple l'acétylène, ou afin que l'établissement de l'équilibre en gaz à l'eau qui se produit plus lentement sans catalyseurs, n'ait pas le temps d'être réalisé. Pour obtenir la durée de chauffage nécessaire pour la formation d'acétylène en présence de vapeur d'eau, à la température donnée dans chaque cas, il est nécessaire, selon l'invention, de produire la combustion partielle dans des espaces tubulaires de section transversale relativement faible. Les diamètres nécessaires pour cela sont compris avantageusement entre 3 et 10 mm. ou les sections transversales nécessaires entre environ 4 et 100 mm. carrés. Il est essentiel, en outre, que les espaces tubulaires soient d'autant plus longs que la section transversale est plus grande. Avec des tubes, la longueur doit

Prix du fascicule : 5 francs.

être d'au moins 10 fois le diamètre et même, de préférence, plus grande. Conformément à l'invention, on chauffe le mélange de la combustion par échange de chaleur à l'aide des gaz de la réaction et, de préférence, de façon que le réchauffage du gaz contenant l'oxygène et celui du gaz contenant le méthane se fassent séparément. Ceci est d'autant plus important que, conformément à l'invention, on n'utilise pas le gaz d'échappement directement après sa sortie de la zone de chauffage, pour réchauffer le gaz contenant l'oxygène et celui contenant le méthane, mais qu'on le laisse refroidir d'abord d'environ 100° de façon à ce qu'il ne puisse plus se modifier par décomposition de l'acétylène, pendant le temps nécessaire pour l'échange de chaleur. Conformément à l'invention, on refroidit les gaz de la réaction en y ajoutant à l'endroit où ils quittent l'espace proprement dit où se fait la réaction, d'autres gaz de réaction refroidis dont on a déjà éventuellement enlevé l'acétylène. Il est encore possible d'effectuer ce refroidissement en utilisant la chaleur pour la production de vapeur. Dans ce dernier but, on peut évidemment utiliser les gaz de réaction chauds un peu refroidis par dilution avec des gaz de réaction froids. Pour la mise en train du procédé, conformément à l'invention, on chauffe les gaz, d'abord avec d'autres sources de chaleur par exemple, par l'électricité et, pour la sécurité du fonctionnement, il est avantageux d'utiliser de façon continue une petite addition de chaleur électrique, par exemple sous forme d'étincelles pour assurer la combustion du mélange réactionnel.

Comme, même avec des rendements en acétylène élevés, approchant 10 % des gaz de la réaction, tout le méthane n'est naturellement pas transformé en acétylène, on a, en outre, une nouvelle augmentation, qui ressort des exemples suivants et assure en soi déjà une grande économie du procédé, lorsque l'on conduit celui-ci de façon que, dans le gaz de réaction, l'oxyde de carbone et l'hydrogène se rapprochent le plus possible de la proportion 1 : 2. Dans ces conditions, après en avoir retiré l'acétylène, on peut utiliser le gaz résiduel pour effectuer la synthèse de l'essence d'autant plus que, dans le procédé tel qu'il est décrit ci-dessus, les composés organiques du

soufre, qui se trouvent la plupart du temps dans les gaz bruts et qui sont gênants pour l'opération catalytique, se trouvent détruits sans plus.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué, en outre de l'obtention d'acétylène, à celle d'autres hydrocarbures lourds, comme par exemple l'éthylène et le benzol. Ce procédé peut encore être mis en pratique de façon qu'une partie de la chaleur nécessaire pour transformer les hydrocarbures pauvres en carbone, en d'autres plus riches, soit fournie par un accumulateur de chaleur chauffé antérieurement, et que, seulement le reste de la chaleur nécessaire, soit produit par apport d'oxygène et combustion directe partielle de la façon décrite ci-dessus. De cette façon on arrive à réaliser une économie sensible d'oxygène.

Conformément à l'invention, on peut alors procéder de façon à chauffer d'abord, d'après le système à récupération, un accumulateur de chaleur, à faire passer sur celui-ci les gaz de réaction en y ajoutant la quantité voulue d'oxygène ou d'air de façon que la combustion partielle se fasse dans la zone la plus chaude. On chauffe ensuite à nouveau l'accumulateur de chaleur et on fait passer à nouveau le mélange réactionnel avec de l'oxygène en alternant.

*Exemple 1.* — Dans un tube en matière de pythagore (diamètre intérieur 3 mm., zone de réaction 100 mm.) on fait passer un mélange de méthane et d'oxygène dans la proportion de 2 : 1 avec une vitesse d'écoulement de 105 litres à l'heure. La température du tube s'élève à 1150-1200°.

Gaz initial : 0,0 % CO<sub>2</sub>, 0,0 % C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>, 33,6 % O<sub>2</sub>, 1,8 % CO, 0,4 % H<sub>2</sub>, 59,4 % CH<sub>4</sub>, 0,0 % C<sup>2</sup>H<sub>6</sub>, 4,8 % N<sub>2</sub>.

Gaz final : (Après condensation de la vapeur d'eau produite, expansion 10-15 %), 2,5 % CO<sub>2</sub>, 9,5 % C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>, 0,2 % O<sub>2</sub>, 23,5 % CO, 50,9 % H<sub>2</sub>, 10 % CH<sub>4</sub>, 0,0 % C<sup>2</sup>H<sub>6</sub>, 3,4 % N<sub>2</sub>.

Il ne se produit pas de séparation de carbone. Par mètre cube de méthane, il se forme 210 grammes d'acétylène et environ 100 centimètres cubes d'hydrocarbures légers. Il se forme donc, en partant d'environ 5,5 mètres cubes de méthane, 3 mètres cubes d'oxygène, un mètre cube d'acétylène et

8,5 mètres cubes d'un gaz à l'eau riche en hydrogène qui, en fait renferme de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en proportion d'environ 1 : 2.

5 On voit, d'après l'exemple précédent, que non seulement, l'on obtient la transformation du méthane en acétylène dans une proportion favorable inconnue jusqu'ici (35 % du méthane sont transformés en acétylène), mais  
10 encore que la quantité d'oxygène nécessaire, à savoir : 3 mètres cubes par mètre cube d'acétylène produit est plus basse qu'elle ne l'était jusqu'ici.

*Exemple 2.* — On fait passer dans l'appareil décrit ci-dessus du gaz de fours à coke et de l'oxygène dans la proportion de 5 : 1. On obtient le meilleur rendement en acétylène, à savoir 6,2 % dans le gaz final, pour une température du tube de 1000° avec une  
20 durée de chauffage de 8,5 millièmes de seconde, la moitié de la durée de la réaction ne donne que 1,8 % d'acétylène et, en doublant celle-ci, on a 5 % d'acétylène dans le gaz de réaction. A une température de  
25 1600°, dans les conditions indiquées, avec une durée de chauffage de 2,9 millièmes de seconde, on obtient le rendement maximum en acétylène, à savoir : 6,6 %. En ce cas, la durée de chauffage de 6 millièmes de seconde  
30 n'ajoute pas plus de 4,5 % et une durée de chauffage de 12 millièmes de seconde, ajoute moins de 1 % d'acétylène dans les gaz de réaction.

Dans l'exemple réalisé à 1600° et dans lequel un mélange réactionnel avec un mélange de 6,6 % d'acétylène a été obtenu, comme le gaz initial renferme 19,6 % de méthane et que, pour l'obtention d'un volume  
40 d'acétylène, deux volumes de méthane sont nécessaires, on a transformé en acétylène, en une seule opération, 67 % du méthane. Le gaz résiduel de cette opération contient évidemment de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène non pas dans la proportion de 1 : 2 ; mais  
45 les deux gaz sont contenus ici dans la proportion 1 : 4. Si ce gaz devait être utilisé pour la synthèse de l'essence, le plus avantageux serait de l'utiliser en mélange avec du gaz à l'eau.

50 En résumé, on peut dire qu'en déterminant de façon exacte la durée de chauffage, c'est-à-dire en disposant les appareils de façon

correcte, on peut obtenir une économie inconnue jusqu'ici dans la transformation du méthane en acétylène. 55

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour l'obtention d'hydrocarbures riches en carbone, en partant d'autres plus pauvres, par combustion de ces derniers avec une quantité d'oxygène, ou de gaz  
60 contenant de l'oxygène, insuffisante pour obtenir une combustion complète, procédé caractérisé par le fait que la durée de chauffage est si courte, en fait une fraction de seconde, que l'on empêche une action ultérieure de la vapeur d'eau formée sur l'hydrocarbure riche en carbone produit. 65

Ce procédé peut être caractérisé, en outre, par les points suivants, ensemble ou séparément : 70

a) Le chauffage est effectué pendant une durée de 1/100° de seconde, de préférence, de quelques millièmes de seconde.

b) Une partie de la chaleur nécessaire pour la transformation des hydrocarbures pauvres en carbone, en hydrocarbures plus riches, est fournie par un accumulateur de chaleur  
75 chauffé antérieurement, seul le reste de la chaleur nécessaire étant obtenu par addition d'oxygène et combustion directe partielle. 80

c) Le chauffage de l'accumulateur de chaleur et le passage du mélange réactionnel dans celui-ci, se font d'après le système à récupération.

d) Le gaz de réaction, immédiatement  
85 après avoir quitté la zone la plus chaude, est refroidi subitement par addition de gaz froids.

e) On ajoute aux gaz sortant, de l'oxygène ou un mélange gazeux contenant de l'oxygène,  
90 en quantité telle que le gaz résiduel obtenu renferme de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène en proportion voisine de 1 : 2.

f) La chaleur sensible des gaz de réaction est utilisée pour le réchauffage séparé du gaz  
95 entrant dans l'appareil et de l'oxygène ou gaz analogue.

g) Il est prévu un chauffage additionnel, par exemple par l'électricité, pour la mise en marche ou pour aider au fonctionnement. 100

2° Dispositif pour la réalisation du procédé ci-dessus, caractérisé par le fait que le chauffage se fait dans des tubes ou canaux étroits,

[719.035]

— 4 —

de préférence, avec un diamètre intérieur,  
d'environ 4 à 100 mm. carrés.

Ce dispositif peut encore être caractérisé

par le fait que la longueur totale de la zone  
de chauffage du tube ou canal est au moins, 5  
dix fois le diamètre intérieur du tube.

**FRANZ FISCHER ET HELMUT PICHLER.**

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINAY.