

EXPOSÉ D'INVENTION

Publié le 16 février 1927

N° 118972

(Demande déposée: 3 février 1925, 20 h.)

Classe 38b

BREVET PRINCIPAL

266

Markus BRUTZKUS, Paris (France).

Procédé pour la production des huiles légères en partant de corps organiques.

L'extension des automobiles et des aéroplanes produit une grande demande pour les huiles légères dont la qualité caractéristique est un point d'ébullition inférieur à 200° C. Dans la nature ou dans les produits artificiels, comme par exemple l'huile de goudron, on ne trouve ces huiles légères qu'en quantité relativement faible. Mais on y trouve en quantités énormes des combinaisons organiques, liquides ou solides, avec molécules complexes, telles que les huiles minérales, les huiles de térébenthine, les huiles de goudron, les huiles grasses et autres huiles, les produits de distillation de ces huiles, les différents sucres, la mélasse, l'amidon et surtout beaucoup de corps cellulosiques comme le bois. Tous ces corps sont formés d'hydrocarbures ou d'hydrocarbures oxygénés.

On a déjà transformé des matières organiques, liquides ou solides, par décomposition et hydrogénation, en huiles légères susceptibles d'être brûlées dans les moteurs d'automobiles et d'aéroplanes.

L'invention se rapporte à une manière particulière d'exécuter ces réactions.

Suivant le procédé qui en fait l'objet, ces réactions sont effectuées en milieu gazeux dans un appareil compresseur, sous des influences simultanées et continues, indépendantes de la réaction, tendant à changer la température, la pression totale et la concentration spécifique de l'un au moins des corps participant à la réaction dans le sens opposé à celui dans lequel ces facteurs varieraient sous l'influence de la réaction désirée.

Un compresseur permet en effet d'opérer en se basant pour diriger et régler les réactions sur le principe suivant:

Toute réaction chimique peut être dirigée et accélérée dans la direction voulue par des influences simultanées et continues, indépendantes de la réaction, tendant à changer la température, la pression et la concentration spécifique de l'un au moins des corps participant à la réaction dans le sens opposé à celui dans lequel ces facteurs varieraient sous l'influence de la réaction désirée.

Pour effectuer les réactions chimiques conformément au principe donné ci-dessus

l'appareil le plus approprié est un compresseur construit comme un moteur Diesel.

Un compresseur de ce genre donne aussi la possibilité de soumettre les matières traitées à des températures très élevées, par exemple à 2000° C et plus et simultanément à de hautes pressions.

La manière d'opérer décrite ci-après pour la production d'huiles légères par la décomposition et l'hydrogénation des matières organiques, liquides ou solides, consiste à introduire ces matières dans un gaz comprimé à une haute température par le mouvement du piston d'un compresseur. Dans ce but, si le corps est liquide, il est introduit dans le cylindre à l'état de fine pulvérisation comme le combustible dans le moteur Diesel. Les matières solides peuvent à cet effet être dissoutes dans un hydrocarbure approprié ou y être seulement mises en suspension.

Comme gaz de décomposition et d'hydrogénation, on peut se servir d'hydrogène, d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, c'est-à-dire de gaz à l'eau, de gaz de fours à coke, de gaz d'éclairage, de gaz de gazogène à coke, à anthracite, à lignites, et même de gaz de hauts fourneaux, mais mélangé avec de l'hydrogène.

Le procédé qui forme l'objet de la présente invention peut être mis en œuvre dans l'appareil représenté sur la fig. 1 du dessin ci-joint.

Le compresseur 1 de cet appareil est construit entièrement comme un moteur Diesel. Le compresseur peut être actionné par la poulie 5 montée sur l'arbre principal (c'est là la seule particularité qui distingue ce compresseur d'un moteur Diesel).

Ce compresseur est également muni d'une pompe auxiliaire dans laquelle le gaz d'injection subit une pression beaucoup plus forte que le gaz dans le cylindre. Ce compresseur est également muni d'une pompe pour l'admission du liquide à la soupape de pulvérisation 4. Ces deux pompes sont entièrement construites comme les pompes respectives du moteur Diesel. Ces pompes ne sont pas représentées sur le dessin.

Le compresseur 1 est muni de quatre soupapes:

1° La soupape d'admission 2 par laquelle le gaz entre dans le cylindre du réservoir 6.

2° La soupape de pulvérisation 4 par laquelle le liquide entre dans le cylindre par l'injection du gaz comprimé dans la pompe auxiliaire.

3° La soupape d'échappement 3 par laquelle les produits obtenus s'échappent dans le réservoir 8.

4° La soupape de passage par laquelle le gaz comprimé dans le cylindre peut être admis directement au réservoir 6. Cette soupape correspond à la soupape de démarrage du moteur Diesel. Cette soupape n'est pas représentée sur le dessin ci-joint.

Toutes ces soupapes sont construites comme les soupapes du moteur Diesel et sont actionnées au moyen d'arbres de distribution à deux ou quatre temps, ainsi que cela se passe dans un moteur Diesel ordinaire.

Les produits obtenus entrent dans le réservoir 8 où ils subissent un refroidissement et un lavage par l'eau ou par un autre liquide approprié. Les liquides ainsi formés s'écoulent de l'appareil par le tuyau 9. Les gaz d'hydrogénation ou les autres gaz de décomposition non liquéfiés passent, en raison de leur pression élevée, à travers le liquide et les intervalles entre les pierres disposées dans la partie inférieure du réservoir 8, dans le tuyau 11 et de là dans le réservoir 6 en vue d'un nouveau traitement.

Afin d'obtenir dans le réservoir 6, au commencement du travail de l'appareil, la température et la pression initiales nécessaires, on laisse échapper le gaz réchauffé et comprimé dans le cylindre par la soupape de passage (non représentée au dessin) directement au réservoir 6 jusqu'à ce que la température et la pression initiales nécessaires soient atteintes dans ce réservoir. Pendant le travail du compresseur, il est possible de régler la pression et la température initiales du mélange gazeux contenu dans le réservoir 6 par un réglage approprié des clapets 13 et 14. Par le clapet

17 on peut interrompre la communication entre le réservoir 6 et le réservoir 8. Il va sans dire que le gaz hydrogénant doit être toujours renouvelé au fur et à mesure qu'il est absorbé par les produits obtenus.

Conformément au principe décrit ci-dessus les réactions liées à une diminution du nombre des molécules doivent être effectuées sous une influence tendant à augmenter continuellement la pression, facile à réaliser dans la phase de compression. Les réactions liées à une augmentation du nombre des molécules doivent être effectuées sous une influence tendant à diminuer continuellement la pression, facilement réalisable dans la phase d'expansion. Simultanément avec la variation appropriée de la pression, toutes les réactions chimiques doivent être effectuées avec un refroidissement, si elles sont exothermiques, ou avec un réchauffement si elles sont endothermiques.

Dans le compresseur décrit ci-dessus, le refroidissement des gaz contenus peut être effectué par les moyens suivants :

1° Par l'expansion des gaz, si la réaction est effectuée dans la course d'expansion.

2° Par l'introduction graduelle dans le cylindre du liquide traité qui s'y évapore et absorbe ainsi une partie de la chaleur des gaz.

3° Par l'introduction graduelle dans le cylindre d'un jet du gaz hydrogénant à une pression élevée et bien refroidi. Ce gaz par sa température basse et par son expansion dans le cylindre aura un grand effet refroidissant.

4° Par le refroidissement des parois du compresseur.

5° Par la disposition dans la chambre de compression finale de surfaces qui peuvent être refroidies directement de l'extérieur.

Le réchauffement des gaz contenus dans le compresseur peut être effectué par les moyens suivants :

1° Par la compression, si la réaction est effectuée dans la course de compression.

2° Par l'introduction dans le cylindre d'un jet de gaz hydrogénant chaud.

3° Par le réchauffement énergétique des parois du compresseur.

4° Par la disposition dans la chambre de compression finale d'objets qui peuvent être réchauffés du dehors, par exemple par un courant électrique.

En même temps les réactions en question doivent être effectuées sous une influence tendant à augmenter continuellement la concentration des gaz hydrogénants absorbés par les produits obtenus, ce qui peut être réalisé dans le compresseur décrit par l'introduction dans le cylindre d'un jet de ces gaz hydrogénants, ce qui a aussi pour effet de pulvériser en même temps la matière traitée.

Pour obtenir un meilleur réchauffement ou refroidissement des gaz et des vapeurs contenus dans le cylindre, le compresseur peut être construit de la manière représentée sur la fig. 2 du dessin ci-joint; ce compresseur comporte une chambre spéciale de réaction 15 dont les parois peuvent être réchauffées ou refroidies directement du dehors. Sauf cette chambre 15, le compresseur est de construction absolument semblable au compresseur représenté sur la fig. 1. Les soupapes correspondantes portent les mêmes chiffres que dans cette fig. 1.

Il est évident que les réactions de décomposition peuvent comporter uniquement une augmentation du nombre des molécules. Les réactions d'hydrogénation peuvent ne comporter qu'une diminution du nombre des molécules. Si on effectue les réactions de décomposition et hydrogénation simultanément dans la même course, la réaction résultante peut comporter une augmentation aussi bien qu'une diminution du nombre des molécules.

Les réactions de décomposition sont le plus souvent des réactions endothermiques, mais il y a aussi des réactions de décomposition exothermiques. Les réactions d'hydrogénation sont, sauf quelques réactions, des réactions exothermiques. En conséquence, si on effectue ces deux réactions simultanément, la réaction résultante peut être exothermique, mais aussi bien endothermique. Par contre toutes les réactions résultantes comportent une absorption d'hydrogène et doivent être

effectuées avec un apport continu du gaz hydrogénéant.

Les réactions peuvent être effectuées de différentes manières, comme il est décrit ci-dessous.

A. *Réactions totales comportant une augmentation du nombre des molécules.*

1° *Réactions exothermiques.*

Ces réactions doivent être effectuées, conformément au principe précité, dans la course d'expansion avec refroidissement. Dans un moteur à quatre temps on peut les effectuer de la manière suivante:

Premier temps: Le piston se meut vers l'extérieur et le cylindre se remplit de gaz hydrogénéant du réservoir 6 à la pression et à la température initiales pour arriver par la compression à la pression et à la température finales qui seront indiquées pour les différents corps dans les exemples décrits ci-dessous.

Deuxième temps: Le piston retourne et comprime le gaz jusqu'à la pression et à la température nécessaires.

Troisième temps: Quand le piston commence sa course vers l'extérieur la soupape 4 s'ouvre et le liquide traité va être injecté dans le cylindre par le jet de gaz qui est à une pression supérieure à celle du gaz dans le cylindre. Grâce à cette surpression, le liquide entre dans le cylindre, à un état de très fine pulvérisation, en forme d'un brouillard de fines gouttelettes.

Grâce au contact avec le gaz à haute température et grâce à l'influence d'une pression et d'une température décroissantes par suite de la détente, les molécules lourdes du liquide traité se décomposeront et les débris non saturés formés se satureront avec l'hydrogène ou autre gaz comprimé dans le cylindre et ce d'autant plus que la concentration de ce gaz augmentera par l'entrée du jet de gaz d'injection.

Quatrième temps: Le piston se meut vers l'intérieur et les produits formés s'échappent dans le réservoir 8.

2° *Réactions endothermiques.*

Conformément au principe exposé ci-dessus, ces réactions doivent être effectuées dans la course de détente, mais avec réchauffement énergique. Ces réactions peuvent être effectuées comme les réactions exothermiques décrites ci-dessus, sauf que pendant la réaction les gaz doivent être réchauffés énergiquement par les moyens décrits plus haut.

B. *Réactions totales comportant une diminution du nombre des molécules.*

1° *Réactions endothermiques.*

Conformément au principe exposé ci-dessus, ces réactions doivent être effectuées avec augmentation de la pression et simultanément avec réchauffement. Elles peuvent être effectuées dans le compresseur décrit ci-dessus de la manière suivante:

Premier temps: Le piston se meut vers l'extérieur et aspire du réservoir 6 le gaz hydrogénéant à la température et à la pression initiales nécessaires qui seront indiquées pour les différents corps dans les exemples décrits ci-dessous.

Second temps: Le piston retourne et pendant une partie de sa course, par exemple les trois quarts, il comprime le gaz jusqu'à la température et la pression finales nécessaires. A ce moment, la soupape de pulvérisation 4 s'ouvre et la matière traitée est injectée dans le cylindre par le jet de gaz en surpression jusqu'à la fin de la course du piston. Quand ce dernier arrive au point mort, la soupape 3 s'ouvre et les produits s'échappent dans le réservoir 8.

Si le réchauffement de compression n'est pas assez intense, les autres moyens décrits ci-dessus peuvent être utilisés.

2° *Réactions exothermiques.*

Ces réactions peuvent être effectuées de la même manière que les réactions endothermiques, mais les gaz, au lieu d'être chauffés, doivent être refroidis énergiquement par les moyens décrits ci-dessus.

Le procédé a été décrit ci-dessus en supposant que la décomposition et l'hydrogénation s'effectuent simultanément dans la même course du piston. Pour certaines substances il sera plus pratique de séparer ces deux réactions et de les effectuer dans deux cylindres séparés. Pour la réaction de décomposition on peut alors utiliser un gaz ou une vapeur neutre et la réaction peut être effectuée dans la course de détente avec une variation de température appropriée. L'hydrogénation peut être effectuée dans un autre cylindre pendant la course de compression avec une variation de température appropriée.

Il sera parfois pratique d'effectuer la décomposition et l'hydrogénation dans le même cylindre, mais chaque processus dans la course appropriée et avec la variation de température appropriée.

En faisant varier continuellement et simultanément de l'extérieur la pression totale, la température et la concentration des gaz et des vapeurs en réaction, on imprime une forte impulsion à la réaction dans le sens désiré et souvent cette impulsion sera dans une certaine zone de température en état de remplacer l'impulsion que donne à une réaction la présence d'un catalyseur. De plus, le compresseur permet toujours d'élever la température de la réaction et en même temps la pression à laquelle la réaction va s'effectuer; ces températures élevées peuvent donc rendre superflue l'utilisation d'un catalyseur.

L'exécution des réactions sans catalyseur est moins compliquée et, ce qui a une grande importance, on n'est pas obligé d'épurer les matériaux utilisés. Mais si, à un point de vue quelconque l'utilisation d'un catalyseur est désirable, ce catalyseur peut être placé dans la chambre de réaction 15 de la fig. 2, ou dans la chambre de réaction 16 de la fig. 3.

Lorsque les gaz s'échappent du cylindre à une forte pression, on peut récupérer une partie de l'énergie qui a été dépensée pour la compression, en intercalant un deuxième cylindre muni d'un piston, ou en utilisant le compresseur lui-même par l'adjonction de

temps auxiliaires. Si la réaction effectuée est suffisamment exothermique, la détente du gaz suffira pour fournir l'énergie mécanique nécessaire pour faire fonctionner l'appareil décrit ci-dessus et c'est seulement si la réaction est endothermique, ou faiblement exothermique, que de l'énergie mécanique extérieure devra être dépensée pour le fonctionnement de l'appareil.

On sait que la plus grande difficulté inhérente aux procédés de décomposition des corps organiques est due à la polymérisation des débris non saturés qui se combinent en nouvelles molécules comprenant souvent un plus grand nombre d'atomes que les molécules dont on est parti. En effectuant le cracking sous l'influence d'une pression continuellement décroissante cette polymérisation sera évitée.

Ainsi que les exemples suivants le montrent tous les corps organiques peuvent être traités par le procédé décrit ci-dessus. Tous les corps organiques, liquides, comme par exemple, les pétroles bruts, les huiles de térébenthine, les huiles de goudron, les huiles grasses et toutes les autres huiles et les produits de distillation de tous ces corps, peuvent être introduits dans le compresseur pour le cracking et pour l'hydrogénation de la même manière que les combustibles dans les moteurs Diesel.

Les corps organiques solides comme par exemple les divers sucres, la mélasse, l'amidon, des divers brais, les diverses résines, les matières cellulosiques, telles que le foin, la paille, le bois, les diverses houilles grasses, doivent pour être traités par le procédé décrit ci-dessus, être dissous dans un solvant approprié ou doivent être finement moulus et mis en suspension dans un hydrocarbure approprié, comme par exemple le pétrole brut ou ses produits distillés ou une huile lourde, provenant de la distillation de l'huile de goudron.

Les gaz qui peuvent être employés pour le cracking et l'hydrogénation ont été indiqués ci-dessus.

Avant de passer à la description des différents exemples de mise en œuvre du

procédé qui forme l'objet de l'invention, il faut faire la remarque générale suivante: En général, un corps organique de construction moléculaire complexe peut être décomposé et hydrogéné de façon bien différente et on peut obtenir comme résultat des produits bien différents eux aussi.

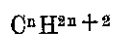
La pression, la température et la concentration régnant au moment de la réaction jouent, comme on sait, un rôle très important. Mais ce n'est pas uniquement, comme on le croit fréquemment, la valeur de ces trois facteurs, mais aussi leurs variations provoquées au moment de la réaction par les conséquences de la réaction ou par les influences extérieures, qui jouent un rôle encore plus important. Si le même corps organique complexe est soumis au procédé du cracking et de l'hydrogénation toujours aux mêmes températures et aux mêmes pressions initiales, mais tantôt avec une pression et une température constante, tantôt avec une pression croissante, tantôt avec une pression décroissante, tantôt avec réchauffement, tantôt avec refroidissement, tantôt avec augmentation de la concentration, tantôt avec diminution de cette concentration, on obtiendra en général des produits différents et chaque combinaison possible de ces trois facteurs de l'équilibre chimique donnera en général un autre résultat.

Ces variations de ces trois facteurs d'équilibre chimique donnent un moyen pour diriger la réaction dans le sens désiré.

Les exemples ci-dessous décrits peuvent illustrer le procédé qui forme l'objet de la présente invention.

Exemple I. Cracking et hydrogénation en huiles légères des produits lourds de distillation de pétrole brut de Pennsylvanie bouillant au-dessus de 200° C.

On sait que les pétroles bruts de Pennsylvanie se composent presque exclusivement d'hydrocarbures saturés de la formule générale



Si on décompose ces produits lourds de distillation à une température et une pression

élevées, par exemple 700° C et 105 atmosphères dans une atmosphère d'hydrogène, on obtient une réaction exothermique comportant une augmentation du nombre des molécules.

Ainsi qu'indiqué ci-dessus cette réaction doit être effectuée dans la course de détente avec refroidissement. Ce procédé est décrit ci-dessus au paragraphe A¹.

La température et la pression initiales du gaz dans le réservoir se calculent d'après les formules de compression adiabatique à 63° C, 3 atmosphères, en supposant que la chambre de compression forme 8% de la cylindrée.

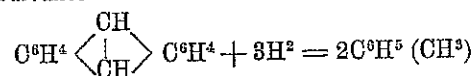
Comme résultat, on obtient un mélange de différents hydrocarbures dont une grande partie aura un point d'ébullition inférieur à 200° et sera utilisable pour les moteurs des automobiles.

Si on effectue cette même opération avec un réchauffement énergétique du gaz, on obtient de l'acétylène.

Exemple II. Décomposition et hydrogénation d'un résidu de distillation de l'huile de goudron.

On prendra par exemple les produits lourds de distillation d'huile de goudron dont le point d'ébullition est au-dessus de 300° C. Comme on le sait, ce produit distillé se compose le plus souvent d'une série de corps cycliques dont l'anthracène peut être regardé comme le représentant le plus typique.

On sait qu'on arrive à décomposer et hydrogéner l'anthracène d'après la formule suivante:



En général le cracking et l'hydrogénation de cette huile lourde comportent une diminution du nombre des molécules et un dégagement de chaleur.

D'après ce qui précède la réaction doit être effectuée dans la course de compression avec refroidissement ainsi que décrit ci-dessus dans le paragraphe B². Le compresseur aspire du réservoir 6 l'hydrogène à la pression de 12 atmosphères et à 390° C. Pendant les trois quarts de sa course vers l'intérieur, il

le comprimé jusqu'à une pression de 60 atmosphères et 800° C. A ce moment, la soupape de pulvérisation 4 s'ouvre et l'huile est injectée par un jet refroidi d'hydrogène comprimé dans la pompe auxiliaire à la pression de 180 atmosphères. Cette huile entrant en contact avec l'hydrogène à 800° C se décomposera et s'hydrogènera à la pression de l'hydrogène croissant approximativement d'après le schéma mentionné ci-dessus. Le refroidissement énergique sera effectué par le jet de l'hydrogène qui entre déjà froid et qui se dilate dans le cylindre, et aussi par un refroidissement énergique des parois du compresseur. Quand le piston arrive à son point mort, la soupape s'ouvre et les produits s'échappent dans le réservoir 3, où ils seront refroidis par un jet d'eau ou de naphthaline liquide.

Les produits obtenus consisteront en un mélange de différents corps organiques dont une grande partie bout au-dessous de 200° C et pourra être utilisée comme combustible pour les automobiles.

Exemple III. Cracking et hydrogénation du sucre en une huile légère.

Le sucre peut être utilisé dans ce but immédiatement après l'extraction des betteraves et sous forme de sirop liquide. Le procédé du cracking et de l'hydrogénation du sucre par le gaz à l'eau est en général un processus comportant une augmentation du nombre de molécules et un dégagement de chaleur. Conformément aux considérations ci-dessus, ce procédé doit être effectué dans la course de détente avec refroidissement d'après le procédé décrit ci-dessus au paragraphe A¹.

Le compresseur aspire du réservoir 6 le gaz à l'eau à une pression de 2 atmosphères et 27° C et le comprime en retournant à une pression de 70 atmosphères et une température de 600° C. Quand le piston commence sa course vers l'extérieur, du gaz à l'eau comprimé à 100 atmosphères par la pompe auxiliaire injecte le sucre dans le cylindre. En entrant en contact avec le gaz à l'eau à 600° C, le sucre se décomposera et s'hydro-

gènera grâce à la pression et à la température décroissante et grâce à l'augmentation de la concentration du gaz à l'eau. Au quatrième temps les produits obtenus seront évacués dans le réservoir 8.

Les produits ainsi obtenus formeront un mélange de corps organiques différents, dont une grande partie bout au-dessous de 200° C et sera utilisable comme combustible pour les automobiles.

Exemple IV. La décomposition et l'hydrogénation des corps organiques solides.

Dans ce but, le foin, la paille, le bois ou la houille grasse devront être moulus en poussière bien fine et être mis en suspension dans un hydrocarbure approprié, comme par exemple le pétrole brut. Le procédé est le même que pour la décomposition et pour l'hydrogénation du sucre. Mais dans le présent cas, le procédé doit être effectué à des températures beaucoup plus élevées, par exemple à 1800° C et à une pression de 100 atmosphères. Pour atteindre cette température et cette pression, la température et la pression initiales du gaz dans le réservoir 6 doivent être de 440° C et de 3 atmosphères. Avec le procédé décrit, tous les corps organiques qui contiennent du carbone et de l'hydrogène peuvent être décomposés et hydrogénés en huiles légères utilisables pour les moteurs à combustion interne.

Les températures et les pressions initiales mentionnées dans les précédents exemples sont données à titre d'exemple. On obtiendra une décomposition et une hydrogénation de ces produits aussi aux températures et aux pressions bien différentes.

REVENDEICATION :

Procédé pour la production d'huiles légères, utilisables dans les moteurs à combustion interne, par décomposition et hydrogénation en milieu gazeux de matières organiques, caractérisé par le fait que ces réactions sont effectuées dans un appareil compresseur, sous des influences simultanées et continues, indépendantes de la réaction, tendant à changer

la température, la pression totale et la concentration spécifique de l'un au moins des corps participant à la réaction dans le sens opposé à celui dans lequel ces facteurs varieraient sous l'influence de la réaction désirée.

SOUS-REVENDEICATIONS:

- 1 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce qu'on emploie un compresseur en forme de moteur Diesel.
- 2 Procédé suivant la revendication, caractérisé par l'emploi d'un catalyseur.

3 Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que de l'énergie de compression et de la chaleur dégagée sont récupérées pour l'actionnement du compresseur.

4 Procédé suivant la revendication, caractérisé par la suppression de la polymérisation des débris formés de molécules pendant le cracking par l'exécution du procédé à une pression continuellement décroissante.

Markus BRUTZKUS.

Mandataire: Fritz ISLER, Zurich.

