

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE,
DU TRAVAIL ET
DE LA PRÉVOYANCE SOCIALE



ROYAUME DE BELGIQUE
BREVET D'INVENTION **883951**

DEMANDE DÉPOSÉE LE 5, XI, 1931

VU POUR ÊTRE ANNEXÉ À L'ARRÊTE MINISTÉRIEL DU 31, XII, 1931

POUR LE MINISTRE & PAR DÉLÉGATION

LE DIRECTEUR GÉNÉRAL DE L'INDUSTRIE.

F. B. ...

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

formée par

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE,
DU TRAVAIL ET DE LA
PRÉVOYANCE SOCIALE
13 NOV 1931
BREVETS

Messieurs Emile D A M B L Y et

Emile B O U R S O I S

pour

Procédé de fabrication catalytique d'hydrocarbures et dérivés
en partant du gaz à l'eau.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication catalytique d'hydrocarbures et dérivés (méthane, alcool éthylique, chloroforme, etc.) en partant du gaz à l'eau, avec récupération complète de sous-produits de valeur. L'intérêt d'un tel procédé réside en ce que, tout en poursuivant la fabrication de ces hydrocarbures et dérivés, on obtient, comme sous-produits, des composés de valeur qui abaissent énormément le prix de revient de l'hydrocarbure.

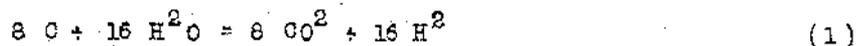
Le procédé de l'invention constitue une chaîne de fabrication où, en partant du gaz à l'eau, on aboutit à l'hydrocarbure voulu, en passant par divers produits de récupération dont la valeur abaisse considérablement le prix de revient de l'hydrocarbure jusqu'à rendre celui-ci presque nul.

A titre d'exemple, il va être décrit l'application du procédé au cas de la fabrication de l'alcool éthylique.

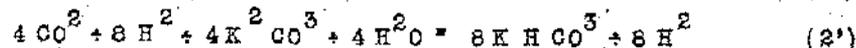
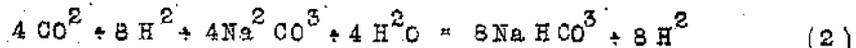
On part du gaz à l'eau complètement oxydé, c'est-à-dire

CA

de formule sensiblement égale à $8 \text{ CO}^2 + 16 \text{ H}^2$

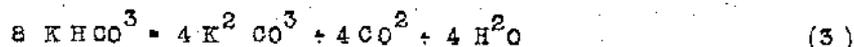


On fait réagir une partie de ce gaz avec une solution de carbonate sodique, et l'autre partie avec une solution de carbonate potassique. La réaction se fait par exemple dans des tours de contact, le gaz à l'eau étant alimenté par le bas et la solution de carbonate alimentée par le haut. Il se forme

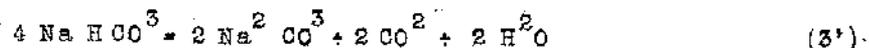


L'hydrogène naissant dégagé aux réactions (2) et (2') est reçu dans des gazomètres.

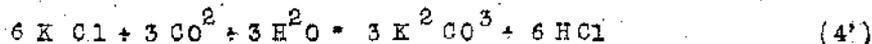
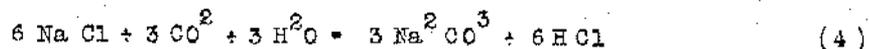
Le bicarbonate potassique est chauffé, de façon à reformer le carbonate et le CO^2 et H^2O (vapeur) :



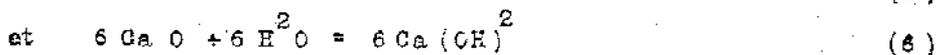
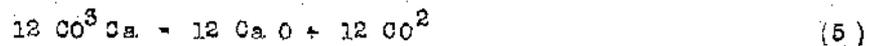
tandis que seulement la moitié du bicarbonate sodique est décomposée :



Le CO^2 et la vapeur d'eau ainsi reformés rentrent en fabrication. Ils sont chauffés dans des fours avec du chlorure sodique ou potassique ; comme moyen de chauffage, on utilise le gaz à l'eau provenant de la réaction (1) et qui sort du gazogène à une température suffisante que pour porter ces fours entre 600 et 900°. Le CO^2 et l'eau arrivent aux fours chauffés entre 600 et 700° :



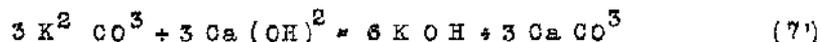
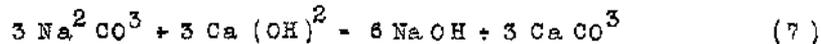
D'autre part, en partant de la craie, portée à température suffisante, on obtient



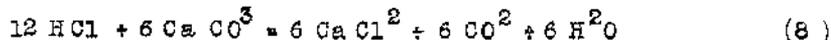
La chaux ainsi éteinte est employée pour former de la soude et de la potasse caustiques, avec les carbonates alcalins

CS

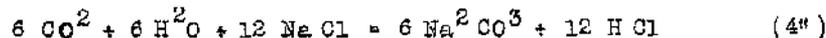
des réactions (4) et (4') :



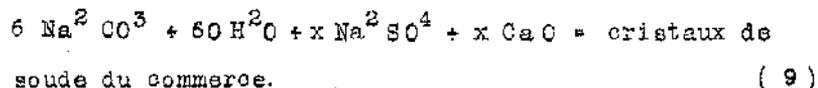
Le carbonate de chaux ainsi récupéré, traité par l'acide chlorhydrique des réactions (4) et (4') (en fours chauffés) donne du CaCl^2 , comme premier sous-produit de valeur récupéré pour la vente :



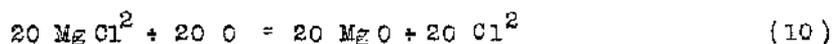
Le CO^2 et l'eau provenant de cette réaction sont réemployés dans les mêmes conditions qu'à la formule (4) pour donner à nouveau de l'acide chlorhydrique :



Le carbonate de soude de cette réaction (4'') sert à fabriquer le second sous-produit de vente : les cristaux de soude. Un mélange de $\text{Na}^2 \text{SO}^4$ et CaO est traité par de l'eau à 50°C , le tout étant versé sur le carbonate sodique. On a :

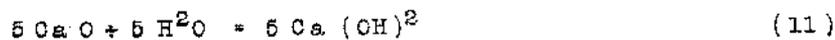


Le troisième sous-produit de vente est l'oxyde de magnésium. Il est obtenu suivant la réaction :



Cette réaction se fait dans un four ; le MgCl^2 est versé dans ce four ; on admet alors de l'air chauffé préalablement vers 500°C , le four étant alors chauffé par le gaz à l'eau (par exemple celui qui a chauffé les fours des réactions 4 et 4') vers $350-425^\circ \text{C}$. Le chlore dégagé est récupéré et rentre dans la fabrication comme ci-dessous exposé, la partie non employée étant liquéfiée.

Une partie de la chaux vive provenant de la réaction (5) est éteinte :



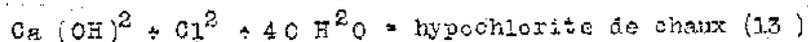
P

L'autre partie, raque dans des chambres spéciales, est traversée par du chlore gaz provenant de la réaction (10) pour donner :

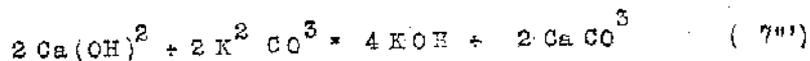
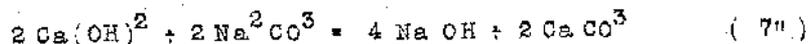


quatrième sous-produit de vente.

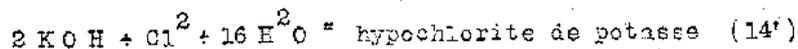
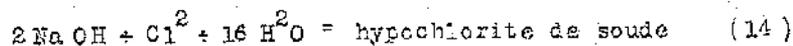
La chaux éteinte de la réaction (11), avec le chlore de la réaction (10) donne de l'hypochlorite de chaux, cinquième sous-produit de vente :



Le restant de la chaux éteinte de la réaction (11), est traité, suivant les réactions (7) et (7') :

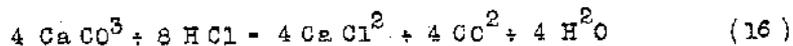


La soude et la potasse ainsi obtenues servent à la fabrication d'hypochlorites, avec le chlore de la réaction (10) :



Ces hypochlorites de soude et de potasse constituent les sixième et septième sous-produits de vente.

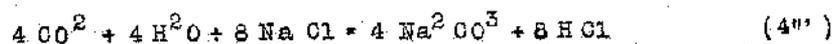
D'autre part, le HCl de la réaction (4'') rentre en fabrication pour donner du Ca Cl^2 comme sous-produit de vente :



Le restant de l'acide non rentré dans la fabrication peut être vendu comme neuvième sous-produit.

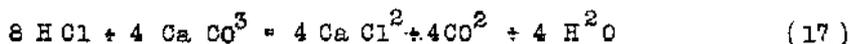
Le Na OH et le KOH provenant des réactions (7) (7') (7'') et (7''') sont oculés et vendus comme dixième et onzième sous-produits.

Des réactions précédentes, une certaine quantité de CO^2 est restée non utilisée ; on la soumet à la réaction reprise en (4'') :



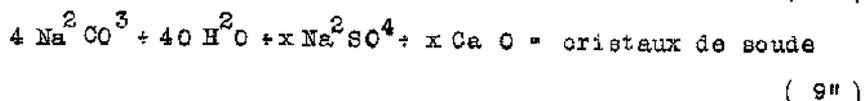
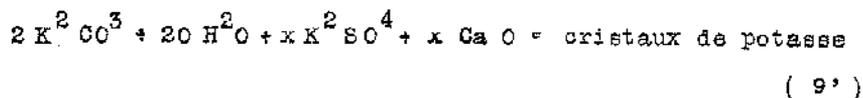
CA

Cet acide chlorhydrique donne :



Le chlorure de calcium est vendu.

Enfin, le Na^2CO_3 et le K^2CO_3 non encore rentrés en fabrication sont, tout comme à la réaction (9) transformés en cristaux de potasse et de soude :

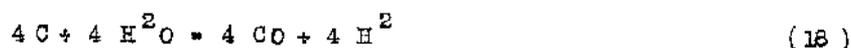


Un examen rapide des diverses équations montre que tous les composants employés sont rentrés en fabrication pour former l'un ou l'autre des sous-produits de vente ; il reste, non utilisé, 4 Na HCO_3 , que l'on peut vendre comme douzième sous-produit, et une certaine quantité de chlore et d'hydrogène.

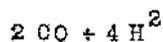
Ce chlore (14 Cl_2) peut être vendu.

L'hydrogène pur restant est employé dans la synthèse catalytique de l'alcool.

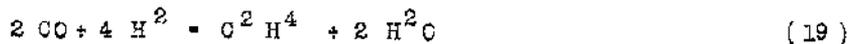
On produit d'abord, dans ce but, un gaz à l'eau ayant exactement la teneur suivante :



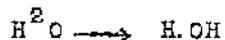
Ceci peut s'obtenir en maintenant les proportions de C (coke) et de vapeur d'eau dans les limites voulues à la température déterminée par la pratique. On fait alors passer ce gaz à l'eau dans un mélangeur où il se mélange à l'hydrogène résiduel provenant des réactions (2) et (2'), et ce, suivant les proportions :



Ce gaz à l'eau ainsi enrichi en hydrogène, passe dans un catalyseur contenant du Cu O, du Ni, ou du Co, et chauffé entre 300 et 360° C. Il se forme :



La vapeur d'eau est dissociée partiellement par passage dans un tube contenant Cu O et chauffé vers 450°, pour donner :



L'éthylène formé et cette vapeur d'eau dissociée passent dans un mélangeur, puis dans trois tubes catalyseurs successifs, le premier renfermant un catalyseur oxydant (Ti O, etc.) chauffé vers 260-275° C, le second un catalyseur halogénant chauffé vers 185° C et le troisième un catalyseur déshydratant, chauffé vers 210° C. Les vapeurs alcooliques formées passent alors dans une tour de dissociation. Les vapeurs alcooliques restantes sont reprises par un dispositif d'aspiration et liquéfiées alors dans l'alcool déjà obtenu ; l'alcool obtenu finalement est soumis à la distillation fractionnée pour en récupérer les alcools à différents degrés et les goudrons.

Il reste environ 15-20 % de goudrons et d'hydrocarbures légers qu'on soumet à la distillation fractionnée pour en retirer les benzols, gaz-oils, etc.

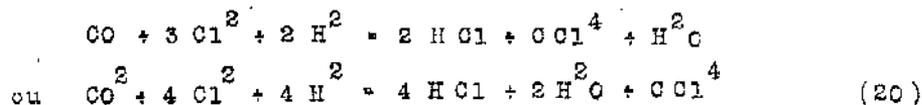
On peut par exemple fabriquer alors un carburant idéal,

de formule :	Benzol	55 %
	Gaz oil	25 %
	Alcool éthylique	20 %

Ces trois corps sont transformés en vapeur et passés à la distillation fractionnée ; on récupère ainsi 80-90 % de carburant complet, le restant servant de dissolvant pour la liquéfaction de ce carburant. L'appareillage est le même que pour l'alcool éthylique.

Au lieu de reprendre l'hydrogène non utilisé, et de le combiner avec du gaz à l'eau pour la fabrication de l'alcool, on peut, toujours par catalyse, l'employer à la fabrication de composés aliphatiques, tels que le méthane, pour produire ensuite du chloroforme par exemple. Ainsi, pour la fabrication du tétrachlorure de carbone, avec production simultanée d'acide chlorhydrique, on peut récupérer le CO² d'un four à chaux, ou le CO des cheminées, par aspiration de ces gaz et traitements

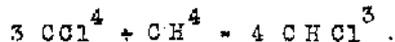
préalables de ceux-ci pour en retenir les impuretés ; on les fait arriver dans un mélangeur avec de l'hydrogène (réactions 2 et 2') et du chlore (excès des réactions précédentes). On fait passer ce mélange homogène sur des catalyseurs chauffés vers 315° C. (oxydes de Cr, Co, Tu, Ni, Cu, etc.) pour obtenir :



Pour la fabrication du méthane par catalyse, on prend du gaz à l'eau de composition $\text{CO} + \text{H}^2$. On le mélange à de l'hydrogène (réactions 2 et 2') pour obtenir $\text{CO} + 3 \text{H}^2$ qui, passé sur des catalyseurs (Ni réduit) chauffés vers 250° C. donne :



Le méthane est aisément récupéré, puisqu'il est insoluble dans l'eau. On peut le mélanger à du CCl^4 de la réaction (20) ; ce mélange passant sur un catalyseur à 300° C. donne :



Le CH^4 peut aussi être brûlé simplement dans un courant de CCl^4 . Les vapeurs de chloroforme sont traitées de la même façon que celles d'alcool éthylique.

Le procédé catalytique peut encore s'appliquer à la fabrication du gaz asphyxiant, en partant du chlore liquéfié, excès des réactions précédentes. On produit d'abord, par réaction du CO sur le chlore, le COCl^2 : le CO est poussé par pression dans des colonnes à synthèse contenant du charbon actif et réfrigérées par courant d'eau, le chlore étant pulvérisé de haut en bas.

Les vapeurs de COCl^2 obtenues, mélangées au gaz CyH , passent dans un catalyseur (charbon actif 10 %, oxyde de nickel 20 %, oxyde de chrome 30 % et ZnCl^2 40 %) chauffé à 165° C, pour donner :



Une partie du chlore en excès peut également être utilisée à la fabrication de bichlorure de soufre, suivant la formule :





383951

On prend pour cela du soufre commercial ; on fait passer d'abord du chlore liquide, puis du chlore gazeux jusqu'à obtention d'un produit parfait.

Il doit bien être entendu que l'invention s'applique à d'autres hydrocarbures que ceux mentionnés ; d'une façon générale, elle permet la fabrication économique (en fait, presque gratuite) de tous composés hydrocarbonés, saturés ou non, par synthèse catalytique en partant du gaz à l'eau ou du CO ou du CO² seul, les atomes d'H manquant constituant un sous-produit de la fabrication. Les inventeurs tiennent à spécifier que le procédé est absolument indépendant de l'appareillage qui, en fait, ne présente rien de spécial ; l'invention réside surtout dans le fait que, en partant du gaz à l'eau et de produits bon marché (craie, chaux, eau, vapeur, sel) on fabrique, sans aucune perte, toute une série de produits de valeur avec, comme produit final, des produits de synthèse de grande valeur, tels que l'alcool, le chloroforme, dont le prix de revient est pratiquement presque nul.

RE V E N D I C A T I O N S .

1. Procédé de fabrication d'hydrocarbures et dérivés en partant du gaz à l'eau, caractérisé en ce que le gaz à l'eau, de composition déterminée dépendant de la nature de l'hydrocarbure à former, est mélangé à de l'hydrogène pur provenant de réactions de bicarbonatation de Na²CO³ ou K²CO³ ou Ca CO³ par du gaz à l'eau, le mélange passant sur des catalyseurs chauffés, à action oxydante, déshydratante et (ou) halogénante et les sous-produits de valeur, obtenus à partir du gaz à l'eau ayant servi à la bicarbonatation, représentant au moins le prix des matières premières et de la fabrication générale.

2. Procédé de fabrication catalytique d'hydrocarbures et dérivés en partant du gaz à l'eau, dans lequel tous les résidus

S

de réactions rentrant en fabrication pour donner des sous-pro -
duits de valeur, tels que soude coulée, cristaux de soude, acide
chlorhydrique, chlorure calcique, hypochlorites, Mg O, etc., sans
aucune perte, et avec dégagement en excès d'hydrogène pur, nais-
sant, à mélanger au gaz à l'eau pour la synthèse catalytique.

3. Un procédé de fabrication catalytique de l'alcool éthy-
lique, en partant du gaz à l'eau, en substance comme décrit.

4. Un procédé de fabrication catalytique du méthane, en
partant du gaz à l'eau, en substance comme décrit.

5. Un procédé de fabrication catalytique du tétrachlorure
de carbone, avec production de H Cl, en partant du gaz à l'eau,
en substance comme décrit.

6. Un procédé de fabrication catalytique du chloroforme,
en partant du gaz à l'eau, caractérisé par ce que le CCl_4 et
le CH_4 obtenus suivant revendications 4 et 5 sont mélangés
et traités sur catalyseur chauffé à $300^\circ C$.

7. Un procédé de fabrication du gaz asphyxiant, par cata-
lyse, en partant du gaz à l'eau, en substance comme décrit.

8. Un procédé de fabrication d'hydrocarbures et dérivés,
caractérisé par ce qu'un mélange de gaz à l'eau, de composition
dépendant de la nature du corps à produire, ou de CO ou de CO_2 ,
et d'hydrogène pur, naissant, est passé sur un ou plusieurs
catalyseurs oxydants, déshydratants et (ou) halogénants, chauffés
à une température dépendant du corps à produire.

9. Un procédé de fabrication d'alcool éthylique en partant
de l'éthylène, consistant à faire passer un mélange d'éthylène
et d'eau partiellement dissociée en $H.OH$ (par action catalytique
à chaud) sur un catalyseur chauffé, les vapeurs alcooliques dé-
gagées passant dans des tours de dissociation, la partie non
liquéfiée étant liquéfiée dans l'alcool déjà obtenu.

10. Le procédé complet de fabrication d'hydrocarbures et
dérivés, en substance comme décrit.-----

Deposé le 5 novembre 1931.
Par les inventeurs E. Darbly et E. Bourgeois.

W. M. & B. B. & C. Co.
25 Avenue
