MINISTÈRE
DES
AFFAIRES ÉCONOMIQUES
ET DES PROPRIÉTÉS INDUSTRIELLES
Administration des Affaires Économiques
Ministère des Affaires Économiques
Service
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
ET COMMERCIALE

No 426.221

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Classes Moyennes et des Affaires Économiques

~~Le Ministre des Affaires Économiques~~

Vu la loi du 24 mai 1854 ;

Vu le procès-verbal dressé le 5 février 1938 à 13 h. 10,

au Greffe du Gouvernement provincial du Brabant ;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est décerné à Société Internationale des
"Laborants" Brevets Consolida, S. A. Holding,
10, Place de Louvain, à Bruxelles,
rep. par M. A. Haamsens, à Bruxelles,
un brevet d'invention pour : Réduction d'oxyde de zinc
et d'oxyde carbonique permettant la
production de l'hydrogène et d'oxyde de
carbone pur.

Article 2. — Ce brevet lui est décerné sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 mars 1938.

Au nom du Ministre et par délégation :

Le Directeur, chef de service

E. J. A.

5

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES CLASSES MOYENNES
ET DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET d'invention n. 426221

DEMANDE DÉPOSÉE, le 5. II. 1938

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 31. III. 1938

BREVET D'INVENTION

SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES CARBURANTS "Brevets Consalvo"
Société Anonyme Holding.

Réduction d'oxyde de zinc et d'anhydride carbonique
permettant la production d'hydrogène et d'oxyde de carbone
purs.

(Inventeur : Attilio CONSALVO)

La présente invention a pour objet un procédé et un dispositif pour la réduction d'oxyde de zinc et d'anhydride carbonique permettant la production d'hydrogène et d'oxyde de carbone purs.

Il est bien connu que le zinc - comme d'ailleurs beaucoup d'autres métaux - sous n'importe quelle forme, mais plus aisément sous forme de poudre ou de vapeurs, suffisamment chauffé, devient très avide d'oxygène, de façon qu'on peut avoir, séparément ou conjointement, les suivantes réactions :

Ces deux réactions sont exothermiques de façon qu'une fois amorcées elles peuvent se poursuivre sans plus consommer de chaleur; au contraire, elles-mêmes peuvent constituer, lorsqu'on opère sur des masses considérables, une source très appréciable de chaleur.

Si le zinc employé est pur, si l'on opère avec de l'anhydride carbonique pur et de l'eau distillée on peut être sûr d'avoir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène purs.

Pour que le procédé puisse avoir intérêt industriel il est nécessaire de pouvoir reconstituer à peu de frais, à l'aide de l'oxyde de zinc, que l'on a obtenu comme résidus des manipulations décrites par les réactions (1), le zinc pur qu'on a consommé.

Il est connu que le carbure de calcium se comporte souvent comme un énergique agent réducteur, mais, tandis qu'on a réussi à utiliser industriellement son action lorsqu'il s'agit de réduire en métal des chlorures ou des sulfures, on n'a pas pu, jusqu'aujourd'hui, parvenir à des réalisations industrielles lorsqu'il s'agit de réduire des oxydes.

Il faut considérer en effet que la plupart des chlorures et sulfures métalliques ont une chaleur de formation notablement inférieure aux chaleurs de formation du chlorure et sulfure de calcium, de façon que l'excédent de la chaleur de formation des sels de calcium sur la chaleur consommée par la décomposition des sels métalliques, suffit pour donner à la réaction une marche exothermique.

On a, quelque fois, recouru à l'artifice de mélanger l'oxyde avec le chlorure du même métal et de soumettre ce mélange à l'action réductrice du carbure de calcium aux fins d'obtenir le métal libre.

Dans tous ces cas l'avantage économique du procédé est très discutable, car on a une consommation continuelle de carbure de calcium et un rendement qui est loin d'atteindre l'unité; mais, ainsi qu'il est dit ci-dessus, le procédé de réduction par l'action du carbure de calcium est absolument anti-économique lorsqu'il s'agit de réduire exclusivement des oxydes métalliques, car alors les réactions deviennent

très fortement endothermiques de façon que l'inconvénient de la destruction d'un produit de valeur, tel que le carbure de calcium, n'est pas compensé par un meilleur rendement de l'énergie thermique globalement employée, car, en définitive, on finirait par ajouter aux pertes d'énergie thermique occasionnées par la production du carbure de calcium, les pertes inévitables occasionnées par la nécessité de fournir de la chaleur pendant la réaction de réduction.

Il est évident que si on devait régler ainsi les opérations on aurait des résultats économiques de beaucoup inférieurs aux résultats qu'on peut atteindre par la méthode usuelle de réduction des oxydes métalliques ; c'est à dire chauffage de ceux-ci après mélange avec du charbon.

Mais les conditions sus-exposées viennent à se modifier profondément si - tout en limitant l'applicabilité aux oxydes de métaux qui peuvent aisément être vaporisés - le procédé de réduction est conduit de telle façon que toutes les opérations, tant de réduction de l'oxyde métallique, que de reconstitution du carbure de calcium, puissent se superposer.

Dans ce cas, en réalité, le carbure de calcium n'exerce qu'une fonction de présence, car on consomme, tout comme dans le procédé ordinaire, du charbon et de la chaleur pour réduire l'oxyde métallique, mais dans des conditions de rendement particulièrement avantageuses, car les opérations s'effectuent dans un milieu en état liquide, qui facilite le contact intime des agents en réaction, et en surplus, puisque ce milieu est bon conducteur d'électricité, il est facile, par induction, de produire la chaleur nécessaire à la réaction directement dans chaque point de la masse.

I. Si, se conformant à ce critérium technique qui vient d'être précisé, on porte en contact de l'oxyde de zinc avec du carbure de calcium tenu en état liquide, le calcium et le carbone du carbure s'oxydent aux dépens de

l'oxygène de l'oxyde de zinc, tandis que ce métal - puisque la température de la masse est constamment de beaucoup supérieure à la température d'ébullition du zinc - se met en liberté, sous forme de vapeurs se condensant ensuite en poudre.

En effet, il se réalise la réaction suivante :

Si l'oxyde de zinc employé est celui qui provient comme résidu des réactions (1), c'est à dire s'il est pur, l'oxyde de carbone ainsi que le zinc produits résultent absolument purs.

L'oxyde de calcium qu'on obtient comme résidu est reconduit à l'aide de charbon, par les moyens connus, à l'état de carbure suivant la réaction :

L'oxyde de carbone qui se produit ici est évidemment impur; il peut être utilement employé pour produire de l'énergie thermique.

Normalement, on consomme pour la production d'un gramme molécule de carbure de calcium, environ KWH. 0,2

Cette donnée se rapporte aux grands fours de plusieurs milliers de chevaux et pour les manipulations usuelles de charge, décharge, etc.

Dans le cas qui vient d'être examiné on ne doit éliminer qu'une petite partie de la production pour faire compensation à l'accumulation des cendres.

De ce fait, on peut compter sur une économie de KWH. 0,05 par gramme molécule de CaC_2 produite.

Par contre, la réaction (2) donne lieu à une consommation supplémentaire de KWH. 0,075; donc la consommation globale d'énergie résulte d'environ :

$$\text{KWH. } (0,2 - 0,05 + 0,075) = \text{KWH. } 0,225$$

par gramme molécule de carbure de calcium oxydé et ensuite

reconstitué.

La consommation de charbon ne dépasse pas celle couramment constatée dans l'industrie du carbure de calcium (en réalité on a, pour plusieurs raisons, une petite économie).

Les réactions (1) donnent une disponibilité assez considérable de chaleur, qui peut être utilisée pour produire de l'énergie électrique.

Il faut remarquer encore que, très souvent, les réactions auxquelles doivent être soumis les gaz produits, donnent lieu elles aussi à des fortes disponibilités de chaleur, de façon que, en résumé, contre une consommation de KWH. 0,225 on a trois possibilités de récupération d'énergie :

- a) chaleur dégagée par la combustion de l'excédent d'oxyde de carbone produit;
- b) chaleur dégagée par l'oxydation du zinc;
- c) chaleur éventuellement dégagée par les réactions auxquelles doivent être ultérieurement soumis les gaz produits.

À titre d'exemple, supposons qu'on se propose de produire un gaz pur ayant approximativement la composition suivante :

c'est à dire ayant la composition des gaz employés pour la synthèse des hydrocarbures, du méthanol, etc.

Il suffira d'employer le zinc pour produire seulement l'hydrogène, suivant la deuxième des réactions (1), car la réduction de l'oxyde de zinc, sous produit de la production de l'hydrogène, donnera suffisamment d'oxyde de carbone pur pour constituer le mélange (4).

Pour simplifier le calcul, prenons $n = 1,5$; alors les quantités de gaz qu'il faut produire sont : $3 H_2$, $1,5 CO$.

Pour produire 3 grammes molécule d'hydrogène on emploiera 3 grammes molécule de zinc, et on aura par conséquent

3 grammes molécule d'oxyde de zinc à soumettre à la réduction; ce qui demande 1 gramme molécule de carbure de calcium.

La réduction de 3 grammes molécule d'oxyde de zinc ainsi que nous l'avons vu, porte comme conséquence la production de 2 grammes molécule d'oxyde de carbone pur.

Puisqu'on a besoin seulement de 1,5 grammes molécule d'oxyde de carbone, reste une disponibilité de 0,5 gramme molécule d'oxyde de carbone.

La reconstitution de 1 gramme molécule de carbure de calcium porte à la production d'un supplément de 1 autre gramme molécule d'oxyde de carbone (impur), par conséquent reste disponible globalement, pour brûler, 1,5 grammes molécule d'oxyde de carbone.

Avec ces données on peut établir que, à côté d'une consommation de KWH. 0,225, on a théoriquement les disponibilités de chaleur suivantes :

a) oxydation du zinc par la vapeur d'eau,	env.cal.	78
b) synthèse des hydrocarbures	env.cal.	92
c) combustion de 1,5 CO	env.cal.	100
	au total :	env.cal. 270

ce qui correspond, théoriquement, à KWH. 0,315.

Le rendement total de la transformation de cette énergie thermique en énergie électrique dépendra de beaucoup de circonstances. Pour de très grandes installations on peut compter sur un rendement de 50%; on peut donc récupérer KWH. $0,315 \times 0,5 =$ KWH. 0,157.

En établissant une consommation de KWH. 0,007 pour tous les services généraux, c'est à dire, environ KWH. 350 par tonne d'hydrocarbure (ce qui est énorme) on aura une consommation d'énergie électrique de KWH. $(0,225 - 0,15) =$ KWH. 0,075 pour la production d'un mélange 5 H₂, 1,5 CO.

Les avantages de ce procédé par rapport aux procédés

usuels de gazéification du charbon sont considérables :
 une notable économie sur la consommation du charbon;
 la suppression des gazogènes pour produire le gaz à l'eau;
 la suppression des convertisseurs d'oxyde de carbone en
 hydrogène;
 la suppression de toute installation de purification;
 donc réduction considérable des frais d'installation et des
 frais d'exercice.

Si on ne doit produire que de l'hydrogène, par exemple, pour la fabrication de l'ammoniaque synthétique, alors suivant le prix de revient de l'énergie électrique, on pourra suivre deux méthodes différentes; ou brûler l'oxyde de carbone dégagé pendant la réduction de l'oxyde de zinc, pour réaliser sur le cas précédent une ultérieure récupération d'énergie thermique d'environ 100 calories et par conséquent une réduction de l'énergie électrique consommée, ou convertir l'oxyde de carbone pur en hydrogène suivant la méthode bien connue :

dans ce cas pour chaque gramme molécule de carbure de calcium oxydé et reconstitué on a 5 grammes molécule d'hydrogène pur.

Enfin, si on doit produire exclusivement de l'oxyde de carbone, pour chaque 3 grammes molécule de zinc employés on a une production de 5 grammes molécule d'oxyde de carbone pur. Mais dans ce cas on peut se passer de la fonction intermédiaire du zinc.

II. Si on pousse un courant d'anhydride carbonique en contact avec du carbure de calcium maintenu en état de fusion, l'oxygène présent se distribue régulièrement entre tous les éléments en réaction, et par conséquent la réaction suivante va se réaliser :

Si l'anhydride carbonique employé est pur, l'oxyde de

carbone résultera également pur.

Puisque la température de réaction est élevée on ne doit pas craindre la réaction secondaire :

Il y a lieu de remarquer néanmoins que cette réaction n'est pas de nature à déranger la réaction (5).

Il est évident que non seulement quand il s'agit de produire exclusivement de l'oxyde de carbone, mais aussi lorsqu'on doit produire un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ou même lorsque on doit produire exclusivement de l'hydrogène, dans certaines circonstances, il peut être préférable de renoncer à l'action intermédiaire du zinc. Dans ce cas il faudra convertir tout ou partie de l'oxyde de carbone produit en hydrogène par le procédé connu :

Toujours à titre d'exemple, reprenons à considérer le cas de la production d'un mélange $2n \text{ H}_2, n \text{ CO}$.

Pour chaque gramme molécule de carbure de calcium oxydé et ensuite reconstitué on a disponible, suivant la réaction (5), 5 grammes molécule d'oxyde de carbone; deux tiers de cette quantité doivent être convertis en hydrogène suivant la (6), par conséquent on a: $n = 5/3 = 1,66$, tandis qu'en employant le zinc comme intermédiaire on aurait $n = 1,5$.

La production de $1,66 \times 2 = 3,33$ grammes molécule d'hydrogène porte comme conséquence la production de 3,33 grammes molécule d'anhydride carbonique, tandis que l'oxydation d'un gramme molécule de carbure de calcium n'a demandé que 3 grammes molécule d'anhydride carbonique - réaction (5) - donc le procédé donne lui-même la quantité d'anhydride carbonique pur nécessaire à la marche.

Au point de vue thermique la réaction (5) est plus avantageuse que la réaction (3); en effet elle est presque équilibrée puisqu'elle absorbe seulement KWH. 0,017, tandis

que la réaction (2) demande, ainsi que nous l'avons dit, une consommation supplémentaire d'environ KWH. 0,075. Mais par contre, en recourant à la fonction intermédiaire du zinc on n'a pas besoin de convertir l'oxyde de carbone en hydrogène et on a une possibilité de récupération d'énergie en utilisant la chaleur dégagée par l'oxydation du zinc.

On choisira l'une ou l'autre méthode suivant l'influence plus ou moins sensible de circonstances accessoires.

III. Dans tous les cas, soit qu'on doit produire un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, ou qu'on doit produire un de ces gaz séparément, il ne faut pas pousser les réactions (2) et (5) jusqu'à épuisement complet du carbure de calcium présent, mais au contraire il est convenable de n'intéresser avec les réactions qu'une faible partie - environ les 10% - de la masse de carbure de calcium présente. De cette façon, la conductibilité électrique et la température peuvent rester à peu près constantes.

À la mise en marche de l'Usine, suivant le présent procédé, le carbure de calcium sera préalablement préparé dans des fours ordinaires, et ensuite il sera coulé dans des enceintes spéciales - convertisseurs - où les opérations d'oxydation et de reconstitution du carbure se succèdent alternativement.

Le charbon et l'oxyde de zinc sont portés dans le convertisseur à un niveau inférieur au niveau du carbure, de façon à éviter toute projection de poussière. Pendant l'introduction du charbon le convertisseur est tenu en légère dépression avant d'être mis en communication avec la canalisation des gaz impurs. Une fois terminée l'immission du charbon et les réactions qui s'ensuivent, c'est à dire lorsqu'il n'y a plus de développement de gaz, le convertisseur est d'abord mis en légère pression par l'immission d'oxyde

de carbone pur, puis il reçoit, toujours sous le niveau du carbure, la charge d'oxyde de zinc, tandis que les gaz et vapeurs sont envoyés sur la conduite des gaz purs, sur laquelle sont insérées les chambres où se dépose la poudre de zinc.

Lorsque toute la production de gaz est cessée, commence une nouvelle opération.

Sur la tête du convertisseur, ou sur les côtés, est prévue une épaisse plaque en réfractaire mobile de telle façon que, alternativement le convertisseur est mis en communication avec la tuyauterie des gaz impurs ou avec la tuyauterie des gaz purs. Pour cela le convertisseur porte deux trous de sortie des gaz en correspondance des deux conduites; la plaque, placée entre le convertisseur et les conduites porte un ou plusieurs trous disposés de telle façon que, suivant la position de la plaque, le convertisseur se trouve en communication avec l'une ou l'autre des conduites.

Les mécanismes de commande de la plaque sont reliés aux mécanismes de commande de l'immission du charbon et de l'oxyde de zinc de façon que tout se passe comme il a été décrit.

Rien ne change si au lieu d'introduire dans le convertisseur de l'oxyde de zinc on introduit de l'anhydride carbonique.

Autant que possible il est à recommander de soigner la récupération de la chaleur des produits sortant du convertisseur.

Puisque le charbon est soluble dans le carbure de calcium, il est évident qu'on peut régler la marche de telle façon d'avoir, à la fin de la phase d'immission du charbon, en solution dans ce carbure de calcium la quantité de charbon nécessaire à la réduction de l'oxyde de zinc ou de l'anhydride carbonique qu'on va successivement introduire.

Cette façon de procéder peut, dans quelques cas, pré-

sender des avantages, mais on risque de contaminer un peu la pureté des gaz, car c'est la présence d'oxyde de calcium libre pendant la distillation du zinc, ou pendant le passage de l'anhydride carbonique, qui donne toute garantie de pureté.

IV. Il est évident que le procédé indiqué peut aussi trouver son application pratique dans l'industrie du zinc.

Une fois produit l'oxyde de zinc - par exemple en chauffant le minerai avec un excès d'air - il est réduit en zinc par l'action de charbon se trouvant en solution dans du carbure de calcium tenu à l'état liquide. Dans ce cas, à la sortie du convertisseur, doit être prévu un des dispositifs connus pour favoriser la condensation du zinc sous forme liquide.

Ce procédé présente un grand avantage sur les procédés pratiqués jusqu'ici dans l'industrie du zinc, qui consistent tous à introduire dans un four un mélange de minerai - dans notre cas oxyde de zinc - et de charbon.

Tout d'abord il faut remarquer que toutes les impuretés du charbon se développent en même temps que le zinc et que la décharge des résidus entraîne forcément une perte du métal, tandis qu'avec notre procédé la pureté est absolue, et la récupération du métal totale à cause de la haute température et de l'intermittence et alternance des opérations de charge du charbon et de l'oxyde.

Pour se convaincre de cela, il suffit de considérer qu'avec les procédés employés jusqu'à présent, au fur et à mesure que diminue le pourcentage de métal dans le four, diminue aussi la quantité de l'agent réducteur - charbon -.

Avec notre procédé, quand on a presque épuisé le métal dans le four on introduit une charge de charbon; celui-ci vient ainsi à se trouver en très grand excès par rapport au métal présent; c'est ainsi que les dernières traces de métal sont obligées à sortir du four.

Mais il y a d'autres avantages encore plus importants. La bonne conductibilité électrique du carbure de calcium permet le chauffage du four par induction ou résistance, de façon qu'on élimine toute consommation d'électrodes.

Enfin, on réduit aussi la consommation d'énergie car il est possible de réduire les pertes en augmentant les dimensions du four tout en gardant une température presque constante dans toute la masse, puisqu'elle est constamment liquifiée.

Au dessin annexé est représenté, à titre d'exemple un mode de réalisation de la présente invention.

La fig. 1 est une coupe axiale du convertisseur.

Les figs. 2, 3, 4 et 5 donnent différentes positions de la plaque mobile, notamment, la fig. 2 la fin de la production des gaz purs, la fig. 3 le commencement de l'aspiration, la fig. 4 la fin de la production des gaz impurs et la fig. 5 la fin de l'immission d'oxyde de carbone pur.

Dans ces figures : 1 représente le niveau du calcium, 2 la plaque mobile, 3 la conduite des gaz impurs, 4 la conduite des gaz purs, 5 l'arrivée du charbon, 6 l'arrivée de l'oxyde de zinc ou de l'anhydride carbonique, 7 le noyau magnétique, 8 l'organe de commande de la plaque mobile, 9 la conduite d'aspiration et 10 la conduite d'immission d'oxyde de carbone pur.

L'invention a été décrite et illustrée à titre purement indicatif et nullement limitatif, et il va de soi que des modifications peuvent être apportées à ses détails, sans s'écarter de son esprit.

R E S U M E

1. Procédé pour la réduction de l'oxyde de zinc ou de l'anhydride carbonique et la production d'hydrogène et d'oxyde de carbone purs moyennant l'emploi de carbure de calcium caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a) la quantité de carbure de calcium présente est de beaucoup supérieure à la quantité demandée pour les réactions;

b) l'oxydation et la successive reconstitution du carbure de calcium sont effectuées consécutivement dans la même enceinte, de façon que les effets thermiques des réactions se superposent complètement;

c) la masse à l'intérieur de l'enceinte est tenue constamment liquide à une température pratiquement constante.

2. Procédé pour la réduction de l'oxyde de zinc et de l'anhydride carbonique, suivant 1, a et c, caractérisé en ce que :

a) le charbon nécessaire à la réaction est préalablement dissout dans du carbure de calcium tenu à l'état liquide;

b) l'opération est réalisée en introduisant alternativement et successivement dans le carbure de calcium, tenu à l'état liquide, le charbon et l'oxyde de zinc ou l'anhydride carbonique, de façon que le carbure de calcium ne prenne part à la réaction, mais garde exclusivement la fonction de dissolvant du charbon et de siège de la production de la chaleur nécessaire à la réaction.

3. Dispositif pour la réalisation du procédé suivant 1 et 2, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément :

a) l'enceinte où se réalisent les opérations est alternativement reliée à deux conduites différentes, de façon à pouvoir tenir séparés les gaz purs produits pendant la

réduction de l'oxyde de zinc ou de l'anhydride carbonique, des gaz impurs dégagés pendant la reconstitution du carbure de calcium ou la dissolution du charbon dans le carbure de calcium.

b) la communication de l'enceinte avec l'une ou l'autre des conduites est réalisée par l'intermédiaire d'une plaque mobile percée de un ou plusieurs trous, disposés de telle façon que, suivant la position de la plaque, l'enceinte se trouve en communication alternativement avec une seulement des conduites, et précisément avec la conduite des gaz impurs pendant l'introduction dans l'enceinte du charbon et avec la conduite des gaz purs pendant l'introduction dans l'enceinte de l'oxyde de zinc ou de l'anhydride carbonique.

c) l'immission dans l'enceinte du charbon est précédée, au moyen d'une communication établie par la plaque mobile avec un aspirateur, par la mise en légère dépression de l'enceinte, tandis que l'immission de l'oxyde de zinc ou de l'anhydride carbonique est précédée, toujours au moyen d'une communication établie par la plaque mobile, par la mise de l'enceinte en légère pression, moyennant immission d'oxyde de carbone pur.

d) l'enceinte est pourvue d'orifices d'alimentation situés en-dessous du niveau de calcium se trouvant dans la dite enceinte.

Bruxelles, le 5 février 1938.
P.Pon.: SOCIETE INTERNATIONALE DES
CARBURANTS "Brevets Consalvo" Sté Ame
Holding.

421

BREVET DE BREVETS CONCALVO
MONTAGE DE LAVAL

426221

FIG. 1

FIG. 2

FIG. 3

FIG. 4

FIG. 5

LE 5 FUSTIER 1058.
 SOCIÉTÉ INTERNATIONALE S.A.
 10, rue de la Loi, 1000, Bruxelles.
 P. C. de la Société Internationale