

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 726.045

458

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

MM. ÉMILE DAMBLY et ÉMILE BOURSOIS résidant en Belgique.

Demandé le 9 novembre 1931, à 13<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Paris.

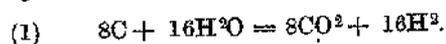
Dé livré le 23 février 1932. — Publié le 21 mai 1932.

(Demande de brevet déposée en Belgique le 5 novembre 1931. — Déclaration des déposants.)

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.

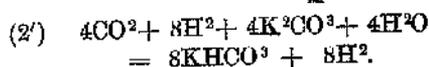
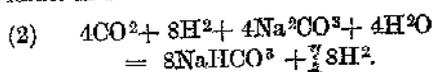
Le procédé de l'invention constitue une chaîne de fabrication où, en partant du gaz à l'eau, on aboutit à l'hydrocarbure voulu, en passant par divers produits de récupération dont la valeur abaisse considérablement le prix de revient de l'hydrocarbure jusqu'à rendre celui-ci presque nul. A titre d'exemple, 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 de formule sensiblement égale à  $8CO^2 + 16H^2$ .



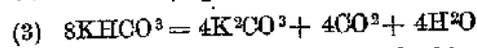
On fait réagir une partie de ce gaz avec une solution de carbonate sodique, et

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 :

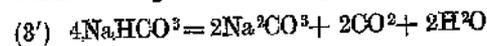


L'hydrogène naissant dégagé aux réactions (2) et (2') est reçu dans des gazomètres.

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

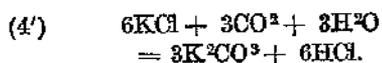
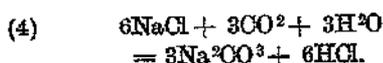


tandis que seulement la moitié du bicarbonate sodique est décomposée :

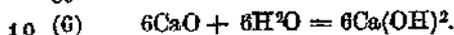
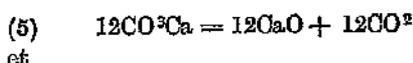


Le  $CO^2$  et la vapeur d'eau ainsi reformés rentrent en fabrication. Ils sont chauffés dans des fours avec du chlorure sodique ou potassique; comme moyen de chauffage, on utilise le gaz à l'eau provenant de la réaction (1) et qui sort du gazogène à une température suffisante pour porter ces fours entre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

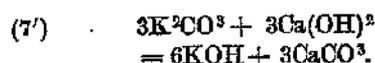
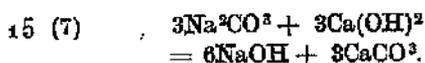
Le  $\text{CO}^2$  et l'eau arrivent aux fours chauffés entre 600 et 700° :



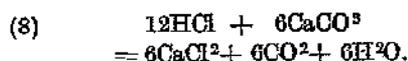
5 D'autre part, en partant de la craie, portée à température suffisante, on obtient :



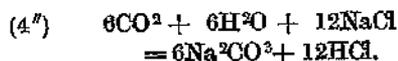
La chaux ainsi éteinte est employée pour former de la soude et de la potasse caustiques, avec les carbonates alcalins des réactions (4) et (4') :



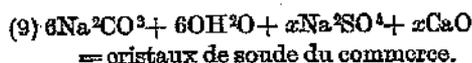
Le carbonate de chaux ainsi récupéré, traité par l'acide chlorhydrique des réactions (4) et (4') (en fours chauffés) donne du  $\text{CaCl}^2$ , comme premier sous-produit de valeur récupéré pour la vente :



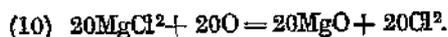
Le  $\text{CO}^2$  et l'eau provenant de cette réaction sont réemployés dans les mêmes conditions qu'à la formule (4) pour donner à nouveau de l'acide chlorhydrique :



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  $\text{CaO}$  est traité par de l'eau à 50° C, le tout étant versé sur le carbonate sodique. On a :



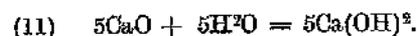
35 Le troisième sous-produit de vente est l'oxyde de magnésium. Il est obtenu suivant la réaction :



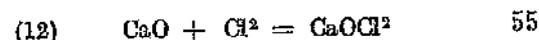
Cette réaction se fait dans un four ;

le  $\text{MgCl}^2$  est versé dans ce four ; on admet 40 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°C. Le chlore dégagé est récupéré et 45 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 :

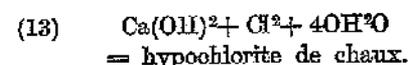


L'autre partie, reçue dans des chambres spéciales, est traversée par du chlore gaz provenant de la réaction (10) pour donner :

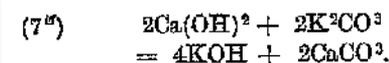
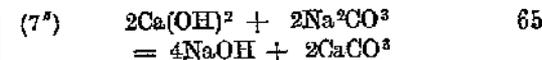


quatrième sous-produit de vente.

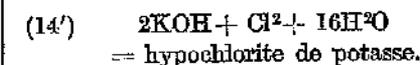
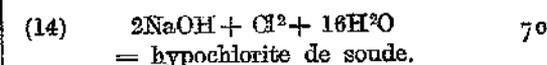
La chaux éteinte de la réaction (11), avec le chlore de la réaction (10) donne de l'hypochlorite de chaux, cinquième sous-produit de vente :



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

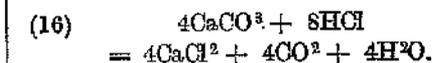


La soude et la potasse ainsi obtenues servent à la fabrication d'hypochlorites, avec le chlore de la réaction (10) :



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

D'autre part, le  $\text{HCl}$  de la réaction (4'') rentre en fabrication pour donner du  $\text{CaCl}^2$  comme sous-produit de vente :

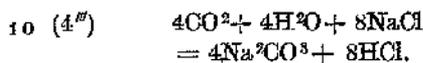


Le restant de l'acide non rentré dans la

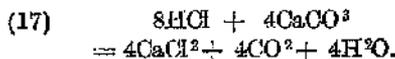
fabrication peut être vendu comme neuvième sous-produit.

Le NaOH et le KOH provenant des réactions (7), (7'), (7'') et (7''') sont coulés et vendus comme dixième et onzième sous-produits.

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

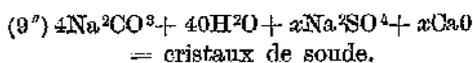
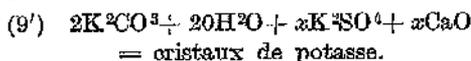


Cet acide chlorhydrique donne :



Le chlorure de calcium est vendu.

Enfin, le Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> et le K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup> non encore rentrés en fabrication sont, tout comme à la réaction (9) transformés en cristaux de potasse et de soude :



20 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, 4NaHCO<sup>3</sup>, que l'on peut vendre comme douzième sous-produit, et une certaine quantité de chlore et d'hydrogène.

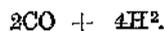
Ce chlore (14Cl<sup>2</sup>) peut être vendu.

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 :

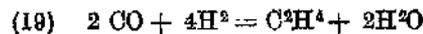


35 Ceci peut s'obtenir en maintenant les proportions de C (coke) et de vapeur d'eau dans les limites voulues à la température déterminée par la pratique. On fait alors passer ce gaz à l'eau dans un mélangeur où il se mélange à l'hydrogène résiduel provenant des réactions (2) et (2'), et ce, suivant les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

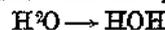


Ce gaz à l'eau ainsi enrichi en hydrogène,

45 passe dans un catalyseur contenant du CuO, 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 CuO 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 (TiO, 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.

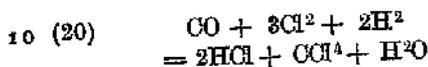
On peut par exemple fabriquer alors un carburant idéal, de formule :

Benzol .....	55 %	75
Gaz-oil .....	25 %	
Alcool éthylique .....	20 %	

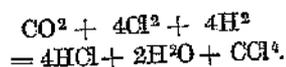
Ces trois corps sont transformés en vapeur et passés à la distillation fractionnée; on récupère ainsi 80-90 % de carburant complet, le restant servant de dissolvant pour la liquéfaction de ce carburant. L'appareillage est le même que pour l'alcool éthylique.

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 CO<sup>2</sup> d'un four à chaux, ou le CO des cheminées, par

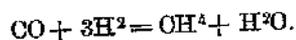
aspiration de ces gaz et traitements préa-  
labiles de ceux-ci pour en retenir les impu-  
retés; on les fait arriver dans un mélan-  
geur avec de l'hydrogène (réactions 2 et 2')  
5 et du chlore (excès des réactions précéden-  
tes). On fait passer ce mélange homogène  
sur des catalyseurs chauffés vers 315°C  
(oxydes de Cr, Co, Tu, Ti, Cu, etc.) pour  
obtenir :



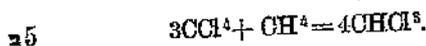
ou



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



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



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

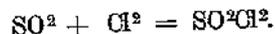
30 Le procédé catalytique peut encore s'ap-  
pliquer à la fabrication du gaz asphyxiant,  
en partant du chlore liquéfié, excès des  
réactions précédentes. On produit d'abord,  
par réaction du CO sur le chlore, le  $\text{COCl}^2$  :  
35 le CO est poussé par pression dans des  
colonnes à synthèse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

40 Les vapeurs de  $\text{COCl}^2$  obtenues, mélan-  
gées au gaz  $\text{CyH}$ , passent dans un cata-  
lyseur (charbon actif 10%, oxyde de nickel  
20%, oxyde de chrome 30% et  $\text{ZnCl}^2$

40%) chauffé à 165°C, pour donner :



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



On prend pour cela du soufre commer- 50  
cial; 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 55  
ceux mentionnés; d'une façon générale,  
elle permet la fabrication économique  
(en fait, presque gratuite) de tous composés  
hydrocarbonés, saturés ou non, par syn-  
thèse catalytique en partant du gaz à l'eau 60  
ou du CO ou du  $\text{CO}^2$  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, 65  
ne présente rien de spécial; l'invention rési-  
de 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 pro- 70  
duits 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. 75

#### RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication d'hydrocarbures  
et dérivés (tels qu'éthylène, alcool éthy- 80  
lique, méthane, tétrachlorure de carbone,  
chloroforme, gaz asphyxiant, etc.) en par-  
tant du gaz à l'eau, caractérisé en ce que  
le gaz à l'eau, de composition déterminée  
dépendant de la nature de l'hydrocar- 85  
bure à former, est mélangé à de l'hydro-  
gène pur provenant de réactions de bicar-  
bonatation de  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  ou  $\text{K}^2\text{CO}^3$  ou  $\text{CaCO}^3$   
par du gaz à l'eau, le mélange passant sur  
des catalyseurs chauffés, à action oxydante,  
déshydratante et (ou) halogénante, tous 90  
les résidus de réaction, à partir du gaz à

[726.045]

l'eau ayant servi à la bicarbonatation rentrent en fabrication pour donner des sous-produits de valeur, tels que soude coulée, cristaux de soude, acide chlorhydrique, chlorure calcique, hypochlorites, MgO, etc., sans aucune perte, et avec dégagement en excès d'hydrogène pur, naissant,

à mélanger au gaz à l'eau pour la synthèse catalytique.

**E. DAMBLY ET É. BOURSOIS.**

Par procuration :  
JACQUERONNE et DELAGUÈRE.