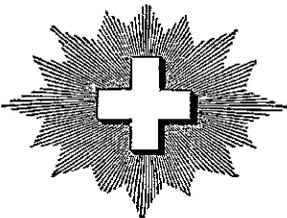


CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA



PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

EXPOSÉ D'INVENTION

2510

Publié le 1^{er} novembre 1930

Demande déposée: 7 mars 1929, 17 ½ h. — Brevet enregistré 31 août 1930.

BREVET PRINCIPAL

Giulio NATTA, Milan (Italie).

Procédé de fabrication d'un mélange gazeux d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'acide carbonique.

Pour la synthèse de l'alcool méthylique et d'autres substances organiques qui se fait par action catalytique, et sous pression, il est nécessaire d'employer les mélanges gazeux à l'état aussi pur que possible pour obtenir de bons rendements et une circulation continue des masses gazeuses. On évite ainsi la condensation de gaz inefficaces et une dépense d'énergie pour leur compression et pour leur circulation. De plus, la durée des catalyseurs est ainsi prolongée.

Les procédés qui ont été appliqués jusqu'ici pour la fabrication de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène et qui sont fondés sur l'emploi de gaz à l'eau et sur son enrichissement avec de l'hydrogène peuvent difficilement donner des mélanges très purs d'oxyde de carbone et d'hydrogène, si l'on n'a pas recours à des procédés de purification qui sont coûteux et compliqués. Dans la fabrication de gaz à l'eau, il est difficile de séparer complètement le gaz de la phase d'air du gaz de la phase de vapeur et ce der-

nier reste alors souillé par de l'azote. Ce gaz ne participe pas à la synthèse des substances organiques et il s'accumule pendant l'opération dans les gaz mis en circulation qui doivent en conséquence être parfois évacués, ce qui interrompt l'opération.

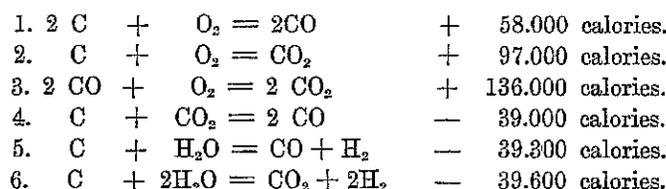
L'enrichissement du gaz à l'eau avec de l'hydrogène pour obtenir un mélange contenant deux molécules, ou plus, d'hydrogène pour une molécule d'oxyde de carbone exige une grande production d'hydrogène en partant de gaz à l'eau lui-même ou en opérant par voie électrolytique. Ces procédés nécessitent une installation coûteuse et délicate et une grande dépense d'énergie électrique.

Le procédé faisant l'objet de l'invention donne facilement et sans emploi de catalyseur ou d'hydrogène électrolytique des mélanges purs d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'acide carbonique. Il est caractérisé en ce que, sur du charbon disposé dans un gazogène dont la température ne dépasse pas 750°, on fait passer un mélange d'oxygène

pur et de vapeur d'eau, la proportion de cette dernière étant d'au moins deux volumes pour un volume d'oxygène.

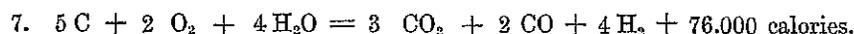
Dans la fabrication de gaz à l'eau, en fai-

sant passer de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau sur des charbons incandescents qui se trouvent dans des gazogènes spéciaux, il se produit les réactions suivantes:



Les réactions aboutissant à la formation de CO exigent des températures plus élevées que celles par lesquelles est formé CO₂. Tous les procédés employés jusqu'à présent pour la fabrication de gaz à l'eau par oxygène exigent des températures élevées pour rehausser la proportion d'oxyde de carbone et fabriquer ainsi des gaz à puissance combustible supérieure. Dans ces cas, le gazo-

gène permet une marche rapide, mais on est aux prises à des inconvénients résultant de la scorification des cendres et de l'attaque ou de la corrosion des parties réfractaires. Dans le procédé selon l'invention, dans lequel on maintient basses les températures du gazogène, on peut opérer de façon à produire la réaction suivante:



La chaleur qui se développe est alors parfaitement suffisante pour maintenir la température du gazogène à la hauteur à laquelle se produit la réaction. Le mélange ainsi obtenu contient deux molécules d'hydrogène par molécule d'oxyde de carbone et, aussitôt après l'enlèvement de l'acide carbonique, il peut servir à la synthèse de l'alcool méthylique; l'élimination de l'acide carbonique s'opère aisément et sans grande dépense d'é-

nergie, attendu que pendant la compression des gaz avant leur envoi à la tour de synthèse, l'acide carbonique peut être dissous dans de l'eau pour récupérer l'énergie d'expansion de CO₂ dissous.

Lorsqu'on chauffe au préalable le mélange d'oxygène et de vapeur d'eau par la chaleur des gaz sortant du gazogène, on peut aussi obtenir la réaction suivante:



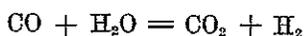
Après l'élimination de l'acide carbonique, on obtient ainsi un gaz qui est encore plus riche en hydrogène et qui peut être employé, par exemple, pour la synthèse d'hydrocarbures. Par suite de la vivacité à laquelle se produit la combustion avec de l'oxygène, il est très difficile de maintenir la température dans les limites de 700 à 750 ° C., entre lesquelles se produit la réaction indiquée ci-dessus en 7. Pour obtenir la réaction indi-

quée ci-dessus en 8, il est indispensable de rester à des températures encore plus basses.

Tandis qu'à des températures de 900 à 1.000 ° C on obtient un gaz qui contient de 4 à 8 % d'acide carbonique et plus de 65 % d'oxyde de carbone, il se forme dans les limites de températures de 700 à 750 ° C, en appliquant le procédé qui vient d'être décrit, un gaz qui contient 30 à 35 % de CO₂, à peu près 20 % de CO et 40 à 50 % d'hydrogène.

Ce mélange contient tout au plus de 1 à 1,5 % d'oxygène non combiné et il est pratiquement exempt d'azote dont des faibles traces, pouvant éventuellement s'y trouver, doivent être considérées soit comme composé chimique du coke, soit (quand on utilise du charbon de bois) comme des parties absorbées de l'air par le charbon. Ce procédé permet de tirer parti, pour la fabrication synthétique d'alcool et d'autres produits organiques de haute valeur, de l'oxygène qui forme un produit secondaire de la fabrication électrolytique d'hydrogène et qui, la plupart du temps, n'a pas été utilisé jusqu'ici.

De plus, ce procédé offre sur les autres procédés connus, fondés sur l'enrichissement du gaz à l'eau ordinaire par de l'hydrogène, ainsi qu'il ressort nettement de la réaction suivante:



le grand avantage de ne pas nécessiter ni appareils coûteux, ni grands frais d'exploitation, ni emploi de catalyseur. Il permet aussi d'obtenir du gaz plus pur, tandis que l'utilisation de la chaleur dans le gazogène est meilleure, et l'oxyde de carbone obtenu, ainsi que l'hydrogène, sont produits dans la proportion voulue, mais en plus grand volume avec une bien moindre consommation de charbon.

En faisant fonctionner le gazogène à des températures plus basses (ne dépassant pas 700 ° C) et en chauffant au préalable l'oxygène et la vapeur d'eau, on peut obtenir des mélanges gazeux qui contiennent trois volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone. De ce mélange, par la réaction catalytique connue:



on peut, en éliminant l'acide carbonique, obtenir du méthane de grande pureté. Pour activer la marche du gazogène et pour obtenir plus aisément une haute teneur d'hydrogène et d'acide carbonique, il est bon de ne

pas faire fonctionner le gazogène à pression réduite et il peut être avantageux d'employer une pression supérieure à la pression ordinaire. On peut utiliser une partie de la chaleur de réaction dans le gazogène lui-même comme travail de pression. En fait, on économise le travail qui serait nécessaire pour comprimer l'accroissement de volume subi par les gaz pendant la réaction dans le gazogène de la pression ordinaire jusqu'à celle du gazogène; de plus, une pression supérieure implique la formation d'acide carbonique, au lieu d'oxyde de carbone, car toutes les réactions aboutissant à la formation de CO_2 se produisent avec un petit changement de volume ou sans le moindre changement de volume, tandis que les réactions aboutissant à la formation de CO se produisent avec un fort accroissement de volume.

REVENDEICATION:

Procédé de fabrication d'un mélange gazeux d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'acide carbonique, qui contient au moins deux volumes d'hydrogène par volume d'oxyde de carbone, caractérisé en ce que, sur du charbon disposé dans un gazogène dont la température ne dépasse pas 750 °, on fait passer un mélange d'oxygène pur et de vapeur d'eau, la proportion de cette dernière étant d'au moins deux volumes pour un volume d'oxygène.

SOUS-REVENDEICATION:

Procédé selon la revendication, caractérisé en ce que l'on opère à des températures qui restent au-dessous de 700 ° C et emploie un mélange préalablement chauffé d'oxygène et de vapeur d'eau, contenant trois volumes de vapeur d'eau pour un volume d'oxygène.

Giulio NATTA.

Mandataire: A. BUGNION, Genève.