



Procédé pour l'épuration de mélanges gazeux contenant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, particulièrement pour la transformation catalytique en méthane.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 9 septembre 1948, à 14^h 22^m, à Paris.

Délivré le 26 mars 1952. — Publié le 12 juin 1952.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La teneur, souvent indésirable, en oxyde de carbone et en gaz carbonique de mélanges gazeux techniques, peut être éliminée, comme on le sait, en transformant les oxydes du carbone en méthane à l'aide d'hydrogène. Dans cette transformation d'un mélange gazeux contenant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, une conversion, autant que possible, intégrale des oxydes de carbone, une charge (nombre de volumes de gaz traités par heure pour 1 volume de catalyseur) élevée appliquée au catalyseur et une durée de vie prolongée de ce catalyseur sont d'une très grande importance, dans la technique industrielle, car la transformation en méthane de gaz industriels ne peut s'effectuer économiquement que si le catalyseur d'hydrogénation à utiliser occasionne des frais aussi réduits que possible.

Pour atteindre ce but, on utilise d'une façon connue en soi des catalyseurs contenant du nickel, du cobalt ou du fer, dont la composition est choisie de façon qu'ils présentent autant que possible d'excellentes propriétés d'hydrogénation. De telles substances de contact sont cependant extraordinairement sensibles à l'action de composé de soufre et d'autres impuretés des gaz à traiter (résines, résinifiants, aromates, etc.).

Les gaz à transformer en méthane doivent être tout d'abord débarrassés, à un degré particulièrement poussé, de leur teneur en soufre minéral. A cet effet, on utilise de la façon habituelle des épurateurs contenant de l'oxyde de fer (Luxmasse). Ensuite, il faut éliminer les composés organiques du soufre qui subsistent. Certains gaz industriels, par exemple les gaz des fours à coke, ne peuvent être débarrassés que difficilement de leurs composés organiques du soufre.

Enfin, il faut éliminer également les autres impuretés encore présentes dans le mélange gazeux, telles que résines, composés organiques généraux de résines (résinifiants), benzène, naphta-

lène, etc., ainsi qu'une faible teneur résiduelle en soufre que l'épuration du soufre n'a pu éliminer.

Or, on a trouvé que, pour l'épuration de mélanges gazeux contenant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, et surtout dans le cas de la transformation catalytique en méthane, on peut utiliser d'une façon particulièrement avantageuse des catalyseurs de contact pour la conversion en méthane pour effectuer la transformation des composés organiques contenant du soufre en hydrogène sulfuré, ces catalyseurs contenant du nickel, du cobalt ou du fer, lorsque le catalyseur réduit à l'aide d'hydrogène est d'abord traité avec de l'air ou avec d'autres gaz contenant de l'oxygène et ensuite avec des gaz contenant du soufre. Après le passage sur ces catalyseurs, qu'on utilise à 350-500° C, on dirige le mélange gazeux de nouveau sur la masse épuratrice à l'oxyde de fer (Luxmasse), afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré nouvellement formé. Finalement, les gaz désulfurés passent encore à travers un filtre contenant du charbon actif. Le catalyseur de contact utilisé pour la transformation en méthane contient, par exemple, comme composant actif, de l'oxyde de magnésium et comme matière de support de la terre d'infusoires, qu'on peut éventuellement remplacer par de l'oxyde d'aluminium ou de la terre à blanchir.

Il est particulièrement avantageux d'utiliser dans la conversion en méthane le catalyseur frais d'abord pour la conversion catalytique des oxydes du carbone présents en méthane, afin de l'employer ensuite pour la conversion, en hydrogène sulfuré, des composés organiques contenant du soufre. Dans ce but, le catalyseur de conversion en méthane usé est d'abord oxydé puis on le charge de soufre, attendu qu'autrement il est impropre à la conversion des composés organiques contenant du soufre en raison des réac-

tions secondaires indésirables (par exemple séparation de carbone).

Le charbon actif utilisé ensuite élimine également dans ce cas toutes les impuretés qui, à côté des composés du soufre peuvent encore nuire au catalyseur.

Exemple. — Le mélange gazeux à épurer destiné à être converti par catalyse en méthane contient en moyenne, en volume, 55 % d'hydrogène, 20 % de méthane, 6 % d'oxyde de carbone, 2 % de gaz carbonique, 15 % d'azote et 2 % d'autres gaz (éthylène, etc.). La teneur en soufre s'élève à 600 g d'hydrogène sulfuré et 8 g de composés organiques contenant du soufre pour 100 m³ de gaz. On fait d'abord passer ce gaz, suivant le procédé connu, sur une substance d'épuration contenant de l'oxyde de fer (Luxmasse alcalinisée) avec une vitesse de circulation des gaz de 5 mm/sec. Ainsi, on abaisse la teneur en soufre minéral à environ 1 g par mètre cube. Le soufre organique combiné, cependant, n'est pas éliminé.

Ensuite, on fait passer, à 430°, le gaz sur un catalyseur de conversion en méthane usé oxydé, abondamment soufré, ce catalyseur contenant 100 parties de nickel, 12 d'oxyde de magnésium et 50 de terre d'infusoires. Le catalyseur se trouve dans un appareil de réaction de forme cylindrique, d'une capacité d'environ 500 l et on fait passer, par heure, pour un volume de 100 l de catalyseur, 48 m³ de gaz (mesurés à la pression et à la température normales). Après cela, les composés organiques contenant du soufre présents sont pratiquement entièrement hydrogénés en hydrogène sulfuré.

Le catalyseur de conversion, en méthane usé, employé pour l'hydrogénation des composés organiques contenant du soufre, avait été utilisé auparavant au cours d'une période de 2.000 heures pour la transformation catalytique de gaz en méthane.

Après avoir passé sur ledit catalyseur usé, on traite de nouveau le gaz avec la Luxmasse alcali-

nisée pour éliminer l'hydrogène sulfuré nouvellement formé. Le gaz traverse ensuite un filtre à charbon actif. La teneur en soufre résiduel, avant l'introduction dans l'installation de transformation en méthane, atteint seulement encore environ 0,4 à 0,8 g pour 100 m³ de gaz.

Enfin, on dirige le mélange gazeux épuré à 175° C sur un catalyseur frais de conversion en méthane en vue d'effectuer cette transformation qui a lieu dans un four tubulaire.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour l'épuration de mélanges gazeux contenant des oxydes du carbone et de l'hydrogène, en particulier en vue de la conversion catalytique desdits mélanges en méthane, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° Les gaz après élimination de l'hydrogène sulfuré, suivant la méthode habituelle, sont envoyés sur un catalyseur de conversion en méthane, contenant du nickel, du cobalt ou du fer, fraîchement réduit, oxydé par de l'air ou des gaz contenant de l'oxygène et traité avec des gaz contenant du soufre, en vue de la transformation en hydrogène sulfuré, des composés organiques contenant du soufre, puis les gaz sont à nouveau envoyés à travers une masse de purification appropriée pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré formé et à travers un filtre à charbon actif;

2° Le catalyseur utilisé pour la conversion des composés organiques contenant du soufre a été préalablement utilisé pour la conversion en méthane d'un mélange gazeux contenant des oxydes du carbone et de l'hydrogène.

Société dite :

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.