

Procédé pour la méthanisation catalytique de mélanges de gaz contenant des oxydes de carbone et de l'hydrogène.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 5 juillet 1949, à 14^h 38^m, à Paris.

Délivré le 9 avril 1952. — Publié le 7 juillet 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 gazéification de combustibles fossiles, par exemple de la houille de lignite ou de tourbe, réalisée industriellement selon divers procédés techniques, sur une très grande échelle, fournit des gaz combustibles dont le pouvoir calorifique est insuffisant pour un grand nombre d'applications et nécessite une amélioration par des procédés additionnels. Il est souvent nécessaire d'élever encore le pouvoir calorifique, situé entre 3.500 et 4.500 cal., du gaz d'éclairage, du gaz de four à coke et des gaz combustibles similaires, dès qu'on veut les utiliser par exemple comme carburants de véhicules.

Afin d'élever le pouvoir calorifique des gaz industriels, contenant à côté des oxydes du carbone (oxyde de carbone et gaz carbonique), des quantités suffisantes d'hydrogène, on utilise le procédé dit de méthanisation, transformant en méthane, par hydrogénation catalytique l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique présents. Selon ce procédé les gaz, devant subir une augmentation de leur pouvoir calorifique, sont, après élimination de toutes les impuretés nuisibles à l'action catalytique (telles que l'acide cyanhydrique, le cyanogène, les composés du soufre et les corps donnant des résines), dirigés sur des masses de contact de méthanisation, constitués de préférence de nickel, d'oxyde de magnésium et de terres d'infusoires. On utilise comme appareils à réaction, dans les petites installations, des fours verticaux de 1 m 50 de haut, équipés de tubes de 30 mm de diamètre intérieur. Le corps de contact pour la méthanisation se trouve à l'intérieur des tubes. Il est refroidi au moyen d'un courant réfrigérant, en particulier d'eau sous pression passant le long des parois extérieures des tubes. Dans ce dispositif la température du corps de contact se trouve être toujours de beaucoup plus élevée au point d'entrée du gaz qu'à son point de sortie. La quantité traitée atteint en général 1.000 litres de

gaz par heure pour 1 litre de masse de contact.

Actuellement la méthanisation industrielle est encore effectuée à la pression atmosphérique, ou à une pression supérieure allant jusqu'à 3 kg par cm² environ. On a renoncé d'opérer à des pressions plus élevées par crainte de réactions secondaires indésirables, telles que, par exemple, les précipitations de carbone.

Lorsqu'il s'agit de grandes installations industrielles, d'un débit horaire de, par exemple 50.000 m³, le procédé en usage devient non-économique, étant donné le nombre excessif de tubes de contact, qu'il faudrait employer dans les fours.

On a constaté que l'on peut surmonter ces difficultés en utilisant des couches épaisses de masses de contact, atteignant de préférence 5 à 10 m de hauteur, des pressions de gaz dépassant 6 kg/cm², situées de préférence entre 10 et 50 kg/cm², ainsi que des températures des masses de contact s'élevant progressivement dans le sens du courant gazeux. On obtient ainsi une utilisation uniforme de la totalité de la couche de contact. La quantité de gaz traité peut être augmentée dans une mesure extraordinaire : jusqu'à 3.000 et 10.000 litres par heure (et plus), de gaz sous pression normale, par litre de masse de contact, étant donné qu'il ne se produit pas de surchauffage local des masses de contact.

Les gaz à méthaniser peuvent traverser la masse de contact remplissant les fours, soit en se déplaçant de haut en bas, soit, au contraire, de bas en haut. Selon la direction du courant des gaz, le four de réaction aura donc sa température maxima dans les couches inférieures ou supérieures. Au début du contact, c'est-à-dire au point d'entrée des gaz, on maintient la température plus basse que dans les procédés en usage jusqu'à présent, afin que les gaz frais ne puissent surchauffer et surchauffer le cata-

lyseur. À la fin du contact, c'est-à-dire au point de sortie des gaz, la température est sensiblement plus élevée, en général d'environ 30° C de plus, que dans la méthanisation pratiquée actuellement afin d'obtenir une bonne réaction même avec des gaz déjà en grande partie épuisés. Dans certains cas d'espèce on peut élever la température de contact, au point de sortie des gaz, jusqu'aux abords de 300° C.

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux dans le cas où les gaz à méthaniser ne possèdent pas un excès d'hydrogène suffisant, et, de ce fait, rendent nécessaire une conversion préalable. Lors de celle-ci il se forme de l'anhydride carbonique que l'on élimine par un lavage à l'eau sous pression. On utilise à cette fin une pression d'environ 15-25 kg/cm² que l'on peut aussitôt appliquer comme pression de méthanisation. On peut également procéder sous excès de pression à la désulfuration et à l'épuration générale des gaz à méthaniser.

Lorsque les gaz méthanisés sont emmagasinés dès qu'ils sont obtenus, dans des récipients sous haute pression, on peut utiliser la pression de méthanisation comme palier initial pour la pression d'emmagasinage, de 200 à 250 kg/cm² par exemple. De cette manière on obtient une économie appréciable en travail de compression, puisque la pression de synthèse est fournie par un degré intermédiaire de la pression d'emmagasinage.

Le procédé selon l'invention, consistant en l'élévation de la température de méthanisation dans le sens du courant des gaz, peut être réalisé de façons diverses et déjà connues. Lorsque les gaz à méthaniser traversent les masses de contact de haut en bas, on peut employer comme moyen réfrigérant, un mélange de composés organiques, comme par exemple un mélange d'hydrocarbures possédant une marge d'ébullition assez élevée et dont les constituants à point d'ébullition élevé s'enrichissent vers le bas, ceux à point d'ébullition bas se concentrant vers le haut. On peut aussi bien réfrigérer au moyen d'eau sous pression ou d'huile sous pression en courant ascendant uniforme rejoignant les gaz et refroidie à nouveau en dehors du four. On peut également obtenir une température de contact ascendante, tant pour des courants de gaz circulant de haut en bas que de bas en haut, au moyen d'un courant uniforme de vapeur d'eau accompagnant les gaz.

Exemple. — Un gaz primaire, contenant (p. 100 en volume), 2,0 % d'anhydride carbonique, 61 % d'oxyde de carbone, 30 % d'hydrogène, 1,7 % d'azote, 5 % de méthane et 0,3 % d'hydrocarbures lourds, a été comprimé à 15 kg/cm², puis débarrassé, au moyen de masses épuratrices de sa teneur en hydrogène sulfuré. Il a été conduit ensuite sur un catalyseur de conversion, qu'il quitta avec une

composition de: 34,6 % d'anhydride carbonique, 7,3 % d'oxyde de carbone, 53,3 % d'hydrogène, 1,2 % d'azote, 3,4 % de méthane, et 0,2 % d'hydrocarbures lourds. Ce mélange de gaz a été dirigé sur une masse de contact épuratrice pour y être débarrassé des composés du soufre résiduels, des composés du cyanogène et des substances résinitères. Le gaz fut lavé ensuite, sous une pression de 15 kg/cm², avec une quantité d'eau suffisante pour que sa teneur en anhydride carbonique fut ramenée à 2,8 % seulement.

Le gaz converti, épuré et lavé a été dirigé sur un catalyseur de méthanisation, composé de 60 parties de nickel, 5 parties d'oxyde de magnésium et 35 parties de terre d'infusoires. La charge de contact s'élevait à 5.000 litres de gaz par heure et par litre de masse de contact. On a rempli avec cette masse de contact des tubes de 30 mm de diamètre et de 5 m de haut. Le gaz a été dirigé de bas en haut dans les tubes de contact, ceux-ci étant réfrigérés de l'extérieur et par de l'eau sous pression de telle façon que la température de contact s'établissait à 205° C au sommet du tube, alors qu'elle n'était que de 165° C à la base, c'est-à-dire au point d'entrée des gaz.

Le mélange des gaz méthanisés contenait 63,4 % d'hydrogène, 0,4 % d'éthane et de propane, 33,2 % de méthane et 3 % de gaz inertes. Il possédait un pouvoir calorifique de 4.500 unités thermiques (calories), par mètre cube de gaz (norm.), alors que le gaz initial n'en avait que 3.085.

RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour la méthanisation catalytique de mélanges de gaz contenant les oxyde du carbone et de l'hydrogène, ce procédé étant caractérisé par les points suivants, considérés ensemble ou séparément :

1° Des couches de masses de contact constituées par du nickel, de l'oxyde de magnésium et de terre d'infusoires, très épaisses, de préférence de 5 à 10 m de hauteur sont employées conjointement avec des pressions de gaz dépassant 6 kg/cm², de préférence situées entre 10 et 50 kg/cm², et avec des températures croissant dans le sens de la marche des gaz;

2° La charge de contact atteint 3.000 à 10.000 litres de gaz par heure pour 1 litre de masse de contact;

3° Les masses de contact possèdent au point d'entrée des gaz, une température de 150 à 180° C environ, alors qu'au point de sortie des gaz la température atteint 180 à 300° C environ;

4° La désulfuration et l'épuration générale des gaz, la conversion éventuelle et la méthanisation sont effectués à la pression de travail utilisée pour

le lavage d'élimination de l'anhydride carbonique;

5° Pour l'emmagasinage immédiat du gaz dans

des bouteilles à haute pression de 200 à 350 kg/cm², la pression de méthanisation est utilisée comme pression de départ.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉME, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.