

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 925.565

N° 1.352.339

Classification internationale :

C 10 j

**Procédé pour l'amélioration de la capacité calorifique de gaz engendrés par gazéification.** (Invention : Gerhard BARON et Horst BECHTHOLD.)

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 21 février 1963, à 14<sup>h</sup> 49<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 6 janvier 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 7 de 1964.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 18<sup>avril</sup> 1962, sous le n° M 52.558, au nom de la demanderesse.)



Il est connu de gazéifier sous une pression relativement élevée des combustibles solides tels que la houille, ou le lignite par l'intermédiaire de la vapeur d'eau et de l'oxygène. La gazéification de la houille sous une pression d'environ 20 à 25 kg/cm<sup>2</sup>, au moyen d'agents tels que l'oxygène et la vapeur d'eau, donne un gaz de gazéification sous pression qui, considéré à l'état pur avec une teneur de 2 % en anhydride carbonique, présente une capacité calorifique de 3 700 à 4 000 kcal/m<sup>3</sup>N. En partant du lignite, et par la mise en œuvre du procédé de gazéification dans les mêmes conditions, on obtient un gaz pur présentant une teneur en anhydride carbonique d'environ 2 %, dont la capacité calorifique est comprise entre 4 000 et 4 400 kcal/m<sup>3</sup>N. Abstraction faite de lignites à réaction très facile, les capacités calorifiques qu'on peut obtenir dans le gaz épuré de gazéification sous pression ne répondent pas aux normes imposées au gaz de ville et au gaz destiné au transport à distance, qui doivent notamment présenter une capacité calorifique supérieure de 4 200 à 4 600 kcal/m<sup>3</sup>N. Aucun gaz obtenu jusqu'ici par gazéification de combustibles solides sous une pression relativement élevée, et épuré jusqu'à une teneur d'environ 2 %, ne présente la capacité calorifique usuelle de 4 600 kcal/m<sup>3</sup>N imposée au gaz destiné à être distribué à distance. Depuis l'application du procédé de gazéification sous pression dans la technique de la production du gaz, on n'a donc pas manqué de tenter de porter la capacité calorifique de ce gaz par les moyens les plus divers aux normes imposées au gaz de ville et au gaz pour la distribution à distance.

Ainsi, on a proposé de soumettre la totalité ou une partie du gaz de gazéification sous pression à un traitement dit de méthanisation, qui permet d'atteindre une amélioration suffisante de la capacité calorifique par formation synthétique de méthane en partant de l'oxyde de carbone et de l'hy-

drogène à des températures comprises entre 350 et 400 °C. Les catalyseurs disponibles pour la mise en œuvre de ce procédé catalytique sont sensibles au soufre, de sorte qu'il est indispensable de débarrasser d'abord soigneusement de tous les composés du soufre le gaz qui doit être méthanisé. Le principal inconvénient réside cependant dans le fait que les réactions de formation du méthane entraînent une réduction du volume et une perte d'hydrogène libre, ce qui réduit à son tour la quantité de gaz disponible pour la distribution à distance. De plus, la densité du gaz (par rapport à celle de l'air = 1) est tellement augmentée qu'elle se trouve en dehors des normes imposées au gaz de ville et au gaz pour la distribution à distance.

Un autre procédé déjà proposé selon le brevet allemand n° 969.851, du 17-11-55 destiné à l'amélioration de la capacité calorifique de gaz obtenus par gazéification de combustibles solides, par l'intermédiaire de l'oxygène sous une pression de plusieurs kilogrammes par centimètre carré, doit permettre cette amélioration par le fait qu'on fait brûler en totalité ou en partie avec de l'oxygène, et sous pression, un courant partiel du gaz brut dégagé par le combustible solide, qu'on introduit dans ce courant partiel, porté à une haute température, des hydrocarbures liquides, notamment le goudron résultant de la gazéification pour la dissociation en hydrocarbures gazeux, et qu'on réintroduit finalement le courant partiel dans le courant principal du gaz.

L'inconvénient de ce procédé consiste en ce qu'il impose la mise en œuvre d'oxygène industriellement pur, tandis que la réaction d'oxydation et la réaction consécutive d'hydrogénation mettent en œuvre de l'hydrogène libre, de sorte que la densité du gaz épuré augmente encore dans une proportion excessive.

Pour les raisons qui viennent d'être indiquées, les

procédés précités pour l'amélioration de la capacité calorifique de gaz obtenus sous une pression relativement élevée n'ont trouvé jusqu'ici aucune application pratique.

Pour la production d'un gaz de ville ou d'un gaz destiné à la distribution à distance, on peut ajouter au gaz de gazéification épuré un gaz plus riche en calories, tel que le gaz naturel ou les sous-produits gazeux provenant de raffineries. Cette opération est cependant limitée aux régions permettant de disposer d'un gaz riche en calories à des prix économiques. Lorsque ce n'est pas le cas, on ajoute pour l'amélioration de la capacité calorifique un mélange de propane et de butane, qui se prête plus facilement à la liquéfaction que le méthane, par exemple, et dont le transport est également moins coûteux. Il est vrai que l'addition du mélange de propane et de butane présente un inconvénient en ce sens que, pour tenir compte de la densité maximale, une partie de gaz épuré obtenu par gazéification sous pression donne une quantité de gaz pour la distribution à distance qui est inférieure à celle qu'on obtient en mélangeant le même gaz avec du méthane.

Pour éviter les inconvénients résultant de la densité relativement forte du gaz obtenu par gazéification sous pression pour la distribution à distance, et pour réduire notamment la proportion en vapeur d'eau non décomposée pendant la gazéification sous pression, on a créé un procédé dans lequel le gaz, quittant le générateur sous pression à une température d'environ 600 °C, est d'abord refroidi par saturation et lavage jusqu'à une température de 180 à 190 °C. On utilise ensuite la chaleur différentielle jusqu'à des températures de 170 à 175 °C pour la production de vapeur à basse pression. On fait passer le gaz saturé de vapeur d'eau à travers l'installation destinée à la conversion du gaz brut, dans laquelle il est porté à une température de 380 à 400 °C par échange de chaleur avec le gaz déjà converti. La réaction de conversion, qui est légèrement exothermique, a lieu sur des catalyseurs résistant au soufre, et dans une gamme de températures allant de 380 à 480 °C. La teneur en vapeur d'eau du gaz brut est suffisante pour réduire jusqu'au niveau de 4 à 6 % la teneur en oxyde de carbone dans le gaz sec et converti.

Grâce à ce procédé, la densité du gaz épuré est considérablement réduite, par exemple de 0,464 à 0,273 pendant la gazéification d'une houille (par rapport à l'air = 1), mais cette opération n'améliore pas la capacité calorifique du gaz épuré obtenu par gazéification sous pression. L'adaptation du gaz dégagé sous pression et converti est assurée ensuite par une addition, par exemple de gaz naturel, d'un mélange de propane et butane et d'azote. Bien entendu il est possible d'ajouter au gaz converti et épuré une plus grande quantité de gaz riche en

calorie et d'azote que celle qu'on peut ajouter à un gaz non converti.

On a également déjà tenté d'ajouter de l'essence légère au gaz brut avant la conversion catalytique, pour obtenir une amélioration désirée de la capacité calorifique du gaz épuré sous pression par la dissociation catalytique simultanée de ces hydrocarbures ajoutés avant leur conversion en gaz à grande puissance de chauffage tels que le méthane. On a cependant trouvé que la dissociation hydrogénante de l'essence légère réduit la proportion en hydrogène libre dans le gaz destiné à la distribution à grande distance, ce qui augmente à son tour la densité du gaz et entraîne tous les inconvénients précités.

Or on a trouvé qu'on peut éviter tous ces inconvénients en procédant à l'hydrogénation des hydrocarbures contenus dans le gaz, et éventuellement ajoutés, dans l'atmosphère de gazéification sous pression en présence de vapeur d'eau complémentaiement introduite, et à des températures de 450 à 650 °C sur un catalyseur contenant du nickel. Le choix de la température de réaction dans la gamme précitée, l'addition de vapeur d'eau, éventuellement d'hydrocarbures liquides, permet d'agir sur les réactions de façon que l'ensemble du procédé soit légèrement exothermique, allant jusqu'à une réaction autothermique. Le gaz épuré répond aux normes pour un gaz de ville ou un gaz destiné à la distribution à distance en ce qui concerne la capacité calorifique, la densité et la teneur en hydrogène, éventuellement après une addition d'azote. Il importe particulièrement que la mise en œuvre du procédé engendre une hydrogénation assez forte de l'oxyde de carbone pour que sa concentration dans le gaz pour la distribution à distance soit inférieure à environ 7 %. Jusqu'ici on ne peut obtenir une teneur similaire en oxyde de carbone que par la conversion du gaz à des températures inférieures, il est vrai sans la possibilité simultanée d'une amélioration économique de la capacité calorifique du gaz de gazéification sous pression.

Grâce à la consommation relativement forte de vapeur d'eau pour la dissociation des hydrocarbures liquides, il devient possible de soumettre le gaz à une réaction de conversion normale, mais sans consommation complémentaire de vapeur, après l'amélioration de la capacité calorifique et le refroidissement jusqu'à des températures de 350 à 400 °C, ce qui réduit la teneur en oxyde de carbone dans une proportion telle que le gaz final puisse être considéré comme étant suffisamment débarrassé de ce constituant toxique.

*Exemple.* — Lorsqu'on gazéifie un charbon flamant gras sous une pression absolue de 22 kg/cm<sup>2</sup> avec un agent de gazéification comprenant de la vapeur d'eau surchauffée et de l'oxygène industriellement pur dans une proportion de 4 kg de va-

peur d'eau par mètre cube normal d'oxygène pur, on obtient un gaz brut sec présentant la composition suivante :

CO<sub>2</sub>, 25,2 % en volume;  
CnHm, 0,6 % en volume;  
CO, 26,2 % en volume;  
H<sub>2</sub>, 38,6 % en volume;  
CH<sub>4</sub>, 8,9 % en volume;  
N<sub>2</sub>, 0,5 % en volume.

Ce gaz quitte le générateur sous pression à une température d'environ 600 °C. Un lavage à l'eau le refroidit jusqu'à environ 185 °C et le sature également en vapeur d'eau.

En ajoutant à ce gaz sec d'une manière appropriée 400 g d'essence légère et 1 200 g de vapeur d'eau par mètre cube normal, en faisant réagir ce mélange de gaz et de vapeur à des températures de 600 à 650 °C sur un catalyseur contenant du nickel résistant éventuellement au soufre, le chauffage pouvant avoir lieu par un échange de chaleur avec le gaz dont la capacité calorifique a déjà été améliorée, en lavant le gaz après son refroidissement pour le débarrasser de l'anhydride carbonique jusqu'à une teneur résiduelle de 2,0 %, et en ajoutant 0,091 m<sup>3</sup> d'azote par mètre cube normal de gaz épuré, on obtient un gaz de ville présentant la composition suivante :

CO<sub>2</sub>, 1,83 % en volume;  
CO, 4,29 % en volume;  
H<sub>2</sub>, 56,44 % en volume;  
CH<sub>4</sub>, 28,80 % en volume;  
N<sub>2</sub>, 8,64 % en volume;  
kcal/m<sup>3</sup>N, 4,600;  
Densité (air = 1), 0,432.

Si on fait passer sur un des catalyseurs de conversion connus le gaz déjà enrichi en calories après son refroidissement (indirect) et dans une gamme de températures de 400 à 350 °C, on obtient après l'épuration et l'addition d'azote un gaz de ville débarrassé du constituant toxique et présentant la composition suivante :

CO<sub>2</sub>, 1,83 % en volume;  
CO, 1,21 % en volume;  
H<sub>2</sub>, 59,21 % en volume;  
CH<sub>4</sub>, 29,00 % en volume;  
N<sub>2</sub>, 8,75 % en volume;  
kcal/m<sup>3</sup>N, 4,600;  
Densité (air = 1), 0,400.

#### RÉSUMÉ

1° Ce procédé pour l'amélioration de la capacité calorifique de gaz engendrés par gazéification de combustibles solides par l'intermédiaire de l'oxygène ou des gaz oxygénés, de la vapeur d'eau et/ou de l'anhydride carbonique, avec une addition d'hydrocarbures liquides, consiste à convertir les hydrocarbures liquides retenus dans le gaz, et éventuellement ajoutés, par l'hydrogène sur un catalyseur de dissociation hydrogénante dans une gamme de températures de 450 à 650 °C, et à doser les proportions des partenaires de réaction de façon que les réactions soient faiblement exothermiques et puissent devenir autothermiques;

2° On sature d'abord le gaz de gazéification primaire en vapeur d'eau par lavage avec un liquide aqueux, on le débarrasse largement des impuretés solides et liquides, et on le porte ensuite seulement à la température de réaction;

3° On introduit dans le gaz de gazéification des hydrocarbures liquides pendant le lavage;

4° On convertit le gaz enrichi en calories à des températures de 400 à 350 °C sans addition d'un complément de vapeur;

5° La mise en œuvre du procédé a lieu sous pression, de préférence sous une pression de 10 à 30 kg/cm<sup>2</sup>.

Société dite :

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

Offina BLÉTRY