

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 662.383

Procédé de traitement des gaz de la distillation du charbon.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Angleterre.

Demandé le 16 octobre 1928, à 13^h 55^m, à Paris.

Délivré le 19 mars 1929. — Publié le 6 août 1929.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 17 octobre 1927. — Déclaration du déposant.)

En raison de la variété des constituants contenus dans les gaz de distillation du charbon, un grand nombre de propositions ont déjà été faites en vue de l'utilisation de ces gaz à des synthèses chimiques industrielles. Ainsi, on a proposé de comprimer les gaz de fours à coke à des pressions comprises entre 100 et 200 atmosphères et de laver les gaz comprimés successivement avec des agents de lavage divers tels que de l'eau, une solution de chlorure cuivreux (pour enlever l'oxyde de carbone), l'huile de goudron (pour séparer le benzol) et l'acide sulfurique (pour séparer l'éthylène et l'acétylène). Dans ce procédé connu, on a également proposé d'employer les gaz résiduels consistant en azote et hydrogène pour la synthèse catalytique de l'ammoniac après séparation du méthane, par un refroidissement opéré à basse température, par exemple par de l'air liquide.

On a également proposé de fractionner les gaz de fours à coke par un refroidissement opéré à une température suffisamment basse pour liquéfier ces divers constituants.

La présente invention a pour objet un procédé particulièrement avantageux de traitement des gaz de la distillation du charbon, ce procédé n'exigeant pas un refroidissement à basse température et permettant, pour des buts pratiques, une séparation

complète des constituants de valeur industrielle du gaz en trois étapes principales. Ce procédé consiste à laver le gaz comprimé, successivement en trois étapes avec des liquides variés capables de séparer, premièrement, l'acide carbonique et les composés sulfureux, secondement, l'oxyde de carbone et les hydrocarbures non saturés et troisièmement les hydrocarbures saturés tels que le méthane, laissant un mélange de gaz comprenant l'hydrogène et l'azote qui peut être utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. L'ammoniac et, de préférence le benzol, peuvent être séparés avant de soumettre les gaz au traitement à haute pression. L'invention comprend ce procédé, défini plus particulièrement ci-après et elle comprend, également, les moyens de régénération des gaz absorbés en partant des diverses solutions de lavage et l'utilisation de ces gaz pour la production de composés industriels.

L'invention comprend également le moyen d'utilisation des gaz résiduels provenant de l'un des procédés ci-dessus pour fournir la chaleur requise pour la distillation des produits bruts bitumeux.

Pour permettre de bien comprendre l'invention, diverses phases vont maintenant être décrites en détail en prenant, comme exemple de traitement de matière gazeuse initiale, le gaz de fours à coke. Les gaz provo-

nant des fours à coke sont lavés avec de l'eau et avec de l'huile à la manière usuelle pour séparer le goudron, l'ammoniac et le benzol et le gaz propre est ensuite comprimé, de 5 préférence, à 250 atmosphères. Si on le désire, la débencolisation peut être effectuée sous pression.

L'oxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, etc., sont alors enlevés en lavant le 10 gaz avec la liqueur ammoniacale (de préférence, une liqueur concentrée, par exemple, à 25 o/o en poids) et l'on obtient un gaz avant approximativement la composition suivante :

- 15 Hydrogène, 55 o/o en volume;
Méthane et homologues, 30 o/o en volume;
Hydrocarbures non saturés, 2 o/o en volume;
20 Oxyde de carbone, 5 o/o en volume;
Azote, 8 o/o en volume.

Ce gaz est traité dans une tour avec une solution de lavage d'un sel cupro-ammoniacal tel que le formate, l'acétate ou le carbonate. Cette solution de lavage unique sépare 25 du gaz pratiquement tout l'oxyde de carbone et les hydrocarbures non saturés (principalement l'éthylène) et le gaz résiduel est formé seulement par de l'hydrogène, de l'azote et du méthane et ses homologues de 30 telle sorte qu'une nouvelle opération de lavage n'est pas nécessaire pour séparer l'éthylène et l'acétylène.

Ce gaz est alors lavé sous pression avec un 35 solvant convenable à point d'ébullition élevé, par exemple, avec de la paraffine (de préférence, du kérosène) pour enlever la plus grande partie du méthane d'une manière similaire à celle décrite dans une 40 autre demande de brevet anglais déposée par la demanderesse sous le n° 9421/27. Le gaz lavé consiste pratiquement presque entièrement en hydrogène et azote avec une petite quantité de méthane. Le rapport de l'hydrogène à l'azote dans le mélange est amené à 45 3 : 1 par addition de gaz convenables et le mélange est utilisé pour la synthèse de l'ammoniac. La petite quantité de méthane contenue dans le gaz ne présente pas d'inconvénients en pratique.

50 Le mode de traitement des gaz absorbés par les diverses solutions de lavage peut être

le suivant et chacun des procédés ci-après décrits forme, ainsi que le procédé principal de traitement des gaz de fours à coke, partie 55 de la présente invention.

1° La liqueur aqueuse formée dans la séparation de l'acide carbonique et du sulfure de carbone peut être utilisée dans une installation de fabrication de sulfate d'ammonium en partant de gypse et de carbonate d'ammonium. 60

2° La solution cupro-ammoniacale contenant l'oxyde de carbone et l'éthylène dissous est régénérée, de préférence, par chauffage 65 en maintenant la pression et les gaz dégagés sont recueillis et traités sous pression avec une solution de lavage contenant du nitrate d'argent, dans le but de séparer l'oxyde de carbone et l'éthylène qui est absorbé par la 70 solution de nitrate d'argent ainsi que cela a été décrit dans une autre demande de brevet anglais 8705/27 déposée par la demanderesse. L'oxyde de carbone n'est pas altéré par la solution de nitrate d'argent 75 et les gaz lavés consistent donc principalement en oxyde de carbone avec quelque peu d'hydrogène, d'azote et de méthane. Ce gaz est utilisé de toute manière convenable, par exemple, pour la fabrication de formates, 80 de formamide, d'hydrogène (par la réaction bien connue avec la vapeur) ou de carbone (par décomposition catalytique).

Le gaz absorbé par la solution de nitrate d'argent est récupéré par chauffage et (ou) 85 en réduisant la pression et l'éthylène pratiquement pur dégagé est utilisé comme matière première pour obtenir (par des procédés connus) du glycol éthylénique, de l'alcool éthylénique ou du dichlorure d'éthylène. Le lavage avec la solution de nitrate d'argent peut également être exécuté à la 90 pression ordinaire.

Un avantage particulier de cette combinaison de procédés grâce à laquelle l'éthylène 95 est obtenu à l'état pratiquement pur réside dans le fait que le gaz à traiter dans la seconde absorption est déjà concentré dans l'éthylène, puisque le gaz dégagé de la solution cupro-ammoniacale contient une proportion 100 beaucoup plus élevée d'éthylène que le gaz des fours à coke primitif. Par conséquent, pour cette absorption, on peut utiliser un volume plus petit de solution de

nitrate d'argent que celui qui pourrait être utilisé s'il s'agissait d'enlever l'éthylène du gaz brut.

3° Un gaz consistant principalement en 5 méthane (en gros 80 o/o) est récupéré en réduisant la pression du liquide organique de lavage utilisé dans le stade de purification finale dans le procédé principal, lorsque le liquide entre à nouveau dans le système 10 d'absorption. Le gaz riche en méthane et contenant, en outre, une certaine quantité d'azote et d'hydrogène est envoyé à la manière connue à travers une décharge d'étincelles électriques pour convertir une partie 15 du méthane en acétylène. L'éthylène est séparé du gaz par lavage avec une solution de sulfate mercurique dans de l'acide sulfurique, par quoi il est converti en acétaldéhyde qui est récupéré et transformé en 20 acide acétique. Le gaz résiduel contient du méthane non converti, de l'hydrogène et de l'azote et peut être envoyé de nouveau à travers l'arc ou brûlé pour fournir de la chaleur aux fours à coke.

25 Si le gaz contenu dans le méthane est envoyé à travers l'arc, il s'enrichit continuellement en hydrogène. Quand la teneur en méthane est abaissée de manière telle que la production synthétique de l'acétylène se 30 trouve modifiée, le gaz peut être enlevé du système et renvoyé aux compresseurs ou à l'installation de séparation du méthane, après compression séparée pour rentrer dans le procédé principal.

35 Dans le procédé principal précité, il a été mentionné que le gaz de fours à coke, après débanzolisation est comprimé à 250 atmosphères. Cependant, il n'est pas absolument nécessaire de comprimer le gaz à cette 40 pression pour séparer l'acide carbonique, le sulfure d'hydrogène et le sulfure de carbone, car de bons résultats peuvent également être obtenus en absorbant ce gaz à 50 atmosphères. La séparation du méthane 45 par un lavage à la paraffine devrait cependant être exécutée à une pression plus élevée de sorte que le procédé principal pourrait être exécuté en comprimant le gaz, d'abord à 50 atmosphères, en enlevant l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'éthylène et 50 l'oxyde de carbone et en comprimant ensuite le gaz résiduel à une pression élevée,

par exemple, à 250 atmosphères pour séparer le méthane. Cette variante de procédé rentre également dans le cadre de la présente 55 invention.

Dans le cas de la seconde absorption de l'éthylène, notamment dans la solution de nitrate d'argent, une pression plus basse peut être utilisée; même à la pression atmo- 60 sphérique, de bons résultats sont obtenus. Dans tous les cas où l'on désire régénérer les gaz absorbés provenant de la solution, la libération des gaz peut être exécutée en divers stades si, de cette manière, le gaz recueilli 65 en un stade quelconque se montre spécialement approprié, en composition, au but particulier envisagé.

Par exemple, les gaz absorbés par la solution cuprique sont notamment l'éthylène 70 et l'oxyde de carbone. Une grande partie de l'éthylène ne peut être récupérée en réduisant la pression, tandis que la masse d'oxyde de carbone peut être recueillie séparément en chauffant la solution résiduelle. Une libé- 75 ration progressive du gaz absorbé a été décrite dans une autre demande de brevet anglais déposée par la demanderesse sous le n° 9421/27.

La séparation du sulfure d'hydrogène et 80 d'autres composés sulfurés du gaz des fours à coke peut être également effectuée par voie sèche suivant le procédé usuel à l'oxyde de fer.

Des modifications de détail des diverses 85 combinaisons des procédés ci-dessus décrits rentrent également dans le cadre de la présente invention.

Alors qu'une liqueur ammoniacale concentrée est utilisée, de préférence, dans la 90 mise en œuvre du premier stade du procédé, il y a lieu de noter que de l'eau peut, également, être utilisée.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de traitement des gaz de fours 95 à coke, et gaz similaires suivant lesquels le goudron, l'ammoniaque et également, si on le désire, le benzol et les composés sulfureux sont séparés à la manière usuelle, le gaz 100 étant, alors, comprimé et lavé avec des liquides divers capables de séparer d'abord les composés sulfurés (si ceux-ci n'ont pas déjà été enlevés) et l'acide carbonique

puis, l'oxyde de carbone et les hydrocarbures non saturés, et, enfin, les hydrocarbures saturés de manière telle que chaque constituant soit séparé complètement ou

5 pratiquement complètement en une opération appropriée de lavage.

2° Procédé conforme au précédent et comportant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

10 a. la liqueur du premier lavage peut être une liqueur ammoniacale, de préférence, à 25 o/o de concentration, la liqueur du second lavage est une solution cupro-ammoniacale et la liqueur du troisième lavage peut

15 être du kérosène;

b. les deux premiers lavages ou les deux suivants ou les trois lavages sont exécutés pratiquement à la même pression;

20 c. la pression est augmentée d'une opération à l'autre;

d. la pression finale doit être supérieure à 100 atmosphères et être, de préférence, de

250 atmosphères environ;

25 e. les gaz absorbés sont séparés des liquides de lavage et peuvent être utilisés à la préparation de composés industriels ou ils peuvent être brûlés pour fournir la chaleur nécessaire à la distillation des matières carbonées initiales pour produire les

30 gaz.

f. la liqueur aqueuse produite dans le lavage avec la liqueur ammoniacale peut être

utilisée pour la fabrication du sulfate d'ammoniacal par réaction avec du sulfate de calcium.

35

g. les gaz riches en éthylène et en oxyde de carbone peuvent être obtenus par réduction de la pression exercée sur la solution cuprique par degrés ou par réduction de la

40

pression et chauffage subséquent de la solution.

h. le gaz peut être traité pour séparer l'éthylène par lavage avec une solution de nitrate d'argent destinée à absorber l'éthylène;

45

i. le méthane peut être régénéré de la liqueur de lavage au kérosène et être, ensuite, soumis à un traitement de production de l'acétylène, l'acétylène pouvant être séparé ensuite et le gaz résiduel avec ou sans

50 circulation, être comprimé et renvoyé au système principal, de préférence, entre le deuxième et le troisième stade;

l. les gaz résiduels, après les trois stades de lavage peuvent être utilisés pour la synthèse de l'ammoniac, si cela est nécessaire, avec addition des gaz convenables pour faire le mélange stœchiométrique de réaction.

55

Société dite :

IMPÉRIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Par procuration :

Paul RUIX.