

BREVET D'INVENTION.

3399

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 706.506

Procédé pour la transformation intégrale du gaz de fours à coke ou gaz de ville en ammoniacque et alcool méthylique.

SOCIÉTÉ DES MINES DE DOURGES résidant en France (Pas-de-Calais).

Demandé le 28 février 1930, à 13^h 39^m, à Paris.

Délivré le 30 mars 1931. — Publié le 25 juin 1931.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11 § 7 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

Le procédé qui fait l'objet de cette invention vise à la transformation intégrale du gaz de fours à coke ou de gaz analogues, en alcool méthylique et ammoniacque.

5 Par ce procédé les quantités d'alcool méthylique et d'ammoniacque obtenues peuvent être réglées et varier dans d'assez grandes proportions.

10 L'originalité de ce procédé réside en un assemblage d'opérations provoquant des réactions qui toutes sont obtenues dans des appareils fonctionnant à température sensiblement constante.

15 Ces opérations se divisent en trois groupes dépendants, qui vont être décrits successivement, en référence au dessin ci-annexé à titre d'exemple représentant schématiquement une installation pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention.

20 On commence par fabriquer de l'hydrogène à l'aide d'un procédé basé sur la réaction « fer-vapeur d'eau ».

Cette fabrication comporte deux phases principales :

25 1° Oxydation. — Un courant de vapeur d'eau est envoyé sur du fer ou un composé à base de fer, contenu dans un appareil maintenu à une température voisine de 750° C.

Il en résulte formation d'hydrogène et 30 d'oxydes de fer.

2° Réduction. — Pour rendre possible la formation d'une nouvelle quantité d'hydrogène il faut réduire les oxydes de fer formés. A cet effet, on envoie dans l'appareil un gaz réducteur : du gaz de fours à coke ou un gaz analogue, préalablement 35 épuré par les procédés ordinaires.

Le gaz de fours à coke utilisé pour cette réduction n'est pas entièrement transformé. 40 Un certain pourcentage qui sera désigné sous le nom de « gaz résiduaire » est disponible à la sortie de l'appareil, sous une température de l'ordre de 750° C.

Par rapport aux gaz de fours à coke 45 utilisé, le gaz résiduaire est enrichi en méthane et carbures d'hydrogène, enrichi en azote et anhydride carbonique, appauvri en hydrogène.

Il contient en outre 30 à 50 % de vapeur 50 d'eau.

Si l'on tient compte de cette vapeur d'eau, le gaz résiduaire représente dans les mêmes conditions de température et de pression un volume sensiblement égal au 55 volume du gaz de fours à coke mis en œuvre.

Les deux phases de fabrication définies

ci-dessus sont généralement complétées par des phases de purge (début de l'oxydation du fer) ayant comme résultat l'obtention d'un gaz de purge : hydrogène souillé par le gaz réducteur et chargé de vapeur d'eau.

Étant donné les diverses phases de la fabrication il résulte que la production d'un appareil (production d'hydrogène) est intermittente.

Pour obvier à cet inconvénient, plusieurs appareils *a*, dont le nombre et les dimensions sont fonction du volume de gaz de fours à coke à traiter, sont groupés de façon telle que la production d'hydrogène soit continue et sensiblement constante. Il en résulte une production continue de gaz résiduaire.

Ces appareils sont construits en matériaux réfractaires et métaux (acier-fonte). Leur disposition varie suivant le processus choisi pour l'obtention de la température (voisine de 750° C).

Les vitesses de circulation des gaz dans les appareils producteurs d'hydrogène sont réglées.

1° Pour la vapeur d'eau : par un détendeur.

2° Pour le gaz réducteur : par une machine du type ventilateur ou autre, munie d'un by-pass de réglage.

En particulier, la vitesse de circulation du gaz réducteur est réglée de façon telle que l'on obtienne pour le gaz résiduaire un enrichissement maximum en méthane et carbures d'hydrogène.

Si l'on veut obtenir un gaz hydrogène aussi pur que possible le réglage des débits gazeux est tel que durant les phases d'oxydation la pression dans les appareils (300 à 400 gr.) est sensiblement double de celle régnant dans ces mêmes appareils durant les phases de réduction.

Le fonctionnement de l'installation peut être rendu automatique par un dispositif pneumatique ou électrique agissant pour fermer et ouvrir les différentes vannes de réglage.

Sur la schéma ci-joint on a représenté un seul appareil *a*.

Les différents organes accessoires pour l'épuration du gaz réducteur et la commande des vannes ne sont pas figurés.

Les gaz résultant des opérations précédemment décrites sont l'hydrogène, le gaz résiduaire et le gaz de purge.

L'hydrogène est susceptible de contenir des impuretés sulfurées. On élimine ces impuretés de préférence par le procédé faisant l'objet de la demande de ce jour (Cas A).

La désulfuration complète est obtenue par passage de l'hydrogène d'abord dans un tube catalyseur épurateur *b* puis dans des caisses d'épuration *c* à oxyde de fer, puis par lavage à la solution caustique (Na OH ou KOH) dans des colonnes *d*. Ceci ayant l'avantage d'éliminer également les traces d'anhydride carbonique.

Entre les appareils *b* et *c* se place un organe (non figuré) abaissant la température de l'hydrogène de 750° à la température ambiante, avec ou sans récupération de chaleur.

L'hydrogène ainsi traité est emmagasiné dans un gazomètre *e*.

D'autre part, le gaz résiduaire et le gaz de purge sont transformés en un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote, de préférence par le procédé faisant l'objet de la demande de ce jour (Cas B).

Ce mélange est ensuite désulfuré de préférence suivant le procédé faisant l'objet de la demande de ce jour (Cas C) et emmagasiné dans un gazomètre.

Sur le schéma *f* désigne le four de cracking servant à transformer les gaz résiduaires et de purge en mélange de CO, H et N₂; *g* désigne un tube catalyseur épurateur, *h* la ou les caisses d'épuration à oxyde de fer, *i* la ou les colonnes de lavage à la solution alcaline et *j* le gazomètre emmagasinant le mélange gazeux désulfuré par son passage à travers *g h i*.

Entre les appareils *f* et *g* d'une part et *g* et *h* d'autre part, se placent les organes (non figurés) qui abaissent la température du mélange de 1.200° à 750° et de 750° à la température ambiante, avec ou sans récupération de chaleur.

Les opérations qui suivent ont pour but de transformer en alcool méthylique, par voie de synthèse, tout ou partie des gaz obtenus par les opérations précédentes.

Cette synthèse exige un mélange gazeux

contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, dans un rapport compris entre 1/3 et 1/5. Le mélange fabriqué précédemment doit donc être ajusté soit par addition d'hydrogène, emmagasiné en *a*, soit par addition d'un gaz riche en oxyde de carbone obtenu comme il est dit plus loin. Ces additions se font dans le gazomètre *j*.

Le mélange ajusté est alors amené par le compresseur *k* à une pression comprise entre 200 et 350 kg.

La pression utilisée est d'autant moins élevée que la teneur en mélange en gaz inertes, eu égard à la réaction recherchée, est moins élevée; ceci permet d'obtenir des pressions partielles sensiblement constantes pour les constituants actifs.

Le mélange comprimé traverse une série de tubes, non représentés sur le schéma, dans lesquels il est déshydraté, déshuilé et si nécessaire purifié (par du charbon actif par exemple).

Puis le mélange traverse un tube de synthèse *l* contenant une matière catalytique appropriée (par exemple; catalyseur à base d'oxyde de cuivre réduit activé par des terres rares).

Une fraction des constituants (CO et H²) se transforme en alcool méthylique.

La température de réaction est maintenue voisine de 300°, d'une part, par un apport de calories au moyen d'une résistance électrique alimentée par un courant dont l'intensité est réglée par bobine de self ou régulateur d'induction, et d'autre part, par le réglage de la vitesse de circulation du mélange.

L'alcool méthylique formé est condensé par passage du mélange dans un réfrigérant *m* et recueilli dans un réservoir *n* d'où il est extrait.

Le mélange non combiné, débarrassé d'alcool méthylique, est remis en circulation grâce à une pompe *o* munie d'un by-pass permettant de régler la vitesse de circulation et n'ayant à vaincre que la perte de charge du circuit.

Suivant que l'on cherche à combiner tout ou partie des constituants (CO et H²) le mélange peut encore être soutiré du circuit de synthèse de l'alcool méthylique par un robinet avec détendeur *p*, lequel

peut servir pour régler la vitesse de circulation du mélange dans le circuit considéré.

Si l'on désire obtenir la combinaison quasi totale des constituants CO et H² du mélange traité, on peut avoir intérêt à mettre en série plusieurs groupes d'éléments de synthèse tels que *l*, *m*, *n*.

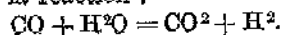
Quelle que soit la fraction combinée, il reste toujours disponible après le robinet-détendeur *q* un gaz comprimé à 200 kg contenant CO-H²-N², avec des traces de méthane et d'anhydride carbonique.

Ce gaz est purifié par passage dans des colonnes telles que *q-r* groupées en série et alimentées, les premières, par une lessive cupro-ammoniacale, laquelle élimine l'oxyde de carbone et, les dernières, par une lessive caustique, laquelle élimine l'anhydride carbonique.

Des pompes (non représentées) refoulent sous pression et distribuent les lessives utilisées.

La lessive cupro-ammoniacale utilisée forme avec l'oxyde de carbone des complexes susceptibles d'être détruits par un chauffage sous vide vers 80°. On obtient ainsi la libération du CO et des autres gaz dissous dans la lessive, lesquels sont emmagasinés dans un gazomètre *s*.

Le gaz du gazomètre *s*, riche en CO, peut être utilisé pour l'ajustage du mélange du gazomètre *j*, ou être soumis dans une installation indépendante et non représentée sur le schéma, à une oxydation catalytique provoquant la réaction :



Si l'on procède de cette dernière façon le gaz résultant de cette oxydation catalytique, débarrassé de l'anhydride carbonique par lavage à l'eau sous pression, est remis en circuit par le collecteur *u* avant les colonnes *q* après avoir été porté à une pression convenable.

Le lavage à l'eau sous pression permet de récupérer l'anhydride carbonique, lequel peut être envoyé au four *f*, ou évacué à l'atmosphère.

L'hydrogène obtenu par les premières opérations décrites et restant disponible dans le gazomètre *e* est comprimé à pression convenable et amené en circuit par le collecteur *u*. On peut obtenir cette compression

par l'appareil précité servant à comprimer le gaz résultant de l'oxydation catalytique indiquée ci-dessous.

Le dernier groupe d'opérations porte sur 5 le gaz disponible après passage par les colonnes telles que *q* et *r*, et constitué exclusivement par de l'hydrogène, de l'azote et des traces de méthane.

Par addition d'azote provenant de liqué- 10 faction d'air ou de quelque autre source, il est donc possible de régler la proportion d'azote et d'hydrogène dans le rapport 1 à 3.

L'azote d'appoint est comprimé suffi- 15 samment pour être introduit en circuit.

L'addition d'azote peut se faire avantageusement avant les colonnes *q*, *r*, si sa pureté n'est pas absolue; ou bien encore ce qui augmente la rapidité du réglage du 20 mélange gazeux, après ces dites colonnes.

Il suffit pour obtenir la transformation en ammoniacale d'élever la pression du mélange au taux convenable (compresseur *t*) et de le traiter dans un circuit de synthèse 25 d'ammoniacale (non représenté sur le schéma).

On remarquera que si le circuit de synthèse est un circuit fermé, il peut s'y produire une accumulation de méthane. Cette accu- 30 mulation de méthane a comme principal inconvénient de diminuer le rendement par suite de l'abaissement de la pression partielle des constituants (azote et hydrogène).

Toutefois ceci n'est pas à craindre si 35 les premières opérations du procédé sont menées de façon telle que l'on aboutisse à une teneur inférieure à 6 ou 8/1.000 dans le mélange disponible pour la synthèse de l'ammoniacale.

Si par suite de mauvais réglage on 40 aboutit à une concentration trop grande du méthane, il est nécessaire d'éliminer une partie des gaz du circuit de synthèse d'ammoniacale. Cette fraction de gaz peut être renvoyée en tête du circuit avant le four *f*. 45

RÉSUMÉ.

Procédé pour la transformation intégrale du gaz de fours à coke en alcool méthylique et ammoniacale, les quantités obtenues de ces produits étant réglables, caractérisé par 50 la combinaison des opérations suivantes séparément connues en soi : fabriquer de l'hydrogène par un procédé basé sur la réaction «fer-vapeur d'eau», le gaz réducteur utilisé étant du gaz de fours à coke 55 ou un gaz analogue ; désulfurer cet hydrogène par un catalyseur à base d'oxyde de cuivre, transformer en un mélange d'oxyde de carbone, d'azote et d'hydrogène le gaz résiduaire et le gaz de purge résultant de 60 la fabrication de l'hydrogène, par contact avec du coke maintenu à 1.200° C; désulfurer le mélange ainsi obtenu par un catalyseur à base d'oxyde de cuivre ; transformer en totalité ou en partie le mélange ainsi dé- 65 sulfuré et réglé quantitativement, en alcool méthylique par voie de synthèse ; épurer par lessive cupro-ammoniacale et lessive caustique, le mélange restant non transformé en alcool ; transformer le mélange 70 restant ainsi épuré et réglé quantitativement en ammoniacale par voie de synthèse.

SOCIÉTÉ DES MINES DE BOURGES.

Par procuration :

BIZIER.

