

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 843.515

2244

Procédé pour produire du gaz de synthèse par gazéification de combustibles sous pression élevée.

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 15 septembre 1938, à 14<sup>h</sup> 46<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 27 mars 1939. — Publié le 5 juillet 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 27 septembre 1937. — Déclaration du déposant.)

Il est connu de gazéifier des combustibles solides sous pression élevés de plusieurs atmosphères au moyen d'oxygène et de quantités abondantes de vapeur d'eau en présence ou non d'anhydride carbonique avec formation d'un gaz riche en méthane propre à servir pour l'alimentation des villes après qu'on en a éliminé l'anhydride carbonique et les autres impuretés, en particulier le goudron et les composés benzéniques et sulfurés. On a, d'autre part, proposé de produire un gaz riche en hydrogène, mais pauvre en méthane et oxyde de carbone, destiné à des synthèses par gazéification sous pression élevée au moyen d'oxygène et de vapeur d'eau, en diminuant la durée de la réaction lors de la gazéification grâce à une hauteur faible donnée à la zone de gazéification et à une forte charge de la cuve. On obtient de cette manière un gaz qui renferme une forte proportion d'hydrogène et d'anhydride carbonique en même temps qu'il ne contient que peu de méthane et d'oxyde de carbone. Le gaz débarrassé de l'anhydride carbonique se compose par exemple dans une proportion de 75 à 85 % d'hydrogène et il convient remarquablement comme gaz initial pour la synthèse de l'ammoniac.

Cela dit, un grand nombre d'opérations

de synthèse exigent un gaz composé principalement d'oxyde de carbone et d'hydrogène; par exemple, pour la synthèse d'hydrocarbures gazeux, liquides et solides (tels qu'essences, huiles lubrifiantes, paraffines, alcools, etc.), il faut employer un gaz de synthèse dans un rapport déterminé des volumes avantageusement dans le rapport  $CO : H_2 = 1 : 2$ .

Le procédé connu de production de gaz de synthèse qui fournit des gaz riches en hydrogène contenant jusqu'à 75-85 % de ce gaz n'est pas particulièrement indiqué pour la production de tels mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène parce que la teneur en méthane du gaz est trop forte et la teneur en oxyde de carbone si minime que le rapport des volumes  $CO : H_2$  prend des valeurs comprises entre environ 1 : 3 et 1 : 5, ce qui n'est désirable que dans des cas spéciaux. Si l'on vise dans ce procédé à augmenter la teneur en oxyde de carbone du gaz, les températures de gazéification deviennent si élevées qu'il se forme dans une mesure considérable des scories solides et que le processus de gazéification en générateur clos sous plusieurs atmosphères de pression échappe désormais à tout contrôle. En ce qui concerne la formation de méthane, on doit constater en outre que

ce gaz, qui dans la plupart des cas ne participe pas à la synthèse, diminue le rendement en gaz tout en élevant la valeur calorifique du gaz. C'est pour ces raisons que la gazéification de combustibles au moyen de mélanges d'oxygène et de vapeur d'eau malgré les grands avantages qu'elle présente sur d'autres procédés sous les rapports aussi bien technique qu'économique, n'a été que médiocrement appréciée jusqu'à ce jour pour la production de gaz de synthèse.

La présente invention permet de produire des gaz pratiquement exempts de méthane où le rapport des volumes de l'oxyde de carbone à l'hydrogène est par exemple  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ . Suivant l'invention, on gazéifie les combustibles sous une pression élevée par exemple de 5 à 50 atm. au-dessus de la normale au moyen d'un agent de gazéification composé d'oxygène et de vapeur d'eau, et l'on ajoute audit agent une quantité d'anhydride carbonique (qui variera d'environ la moitié jusqu'au triple du volume d'oxygène mis en œuvre) telle que la formation de méthane soit considérablement diminuée et que le rapport des volumes de l'oxyde de carbone à l'hydrogène dans le gaz final soit d'environ 1 volume CO de celui-ci pour 2 volumes  $\text{H}_2$  de celui-ci, la teneur en oxyde de carbone pouvant même être supérieure. La diminution de la formation de méthane se traduit par une augmentation considérable du rendement en gaz de synthèse.

Il est déjà connu, lorsqu'on gazéifie des combustibles, de produire des gaz riches en oxyde de carbone en ajoutant de l'anhydride carbonique au lieu de vapeur d'eau à l'oxygène utilisé comme agent de gazéification. Mais la présente invention repose sur la constatation de ce fait qu'il est possible de produire même sous pression élevée des gaz riches en hydrogène présentant un rapport avantageux déterminé des volumes du CO à l' $\text{H}_2$  et de diminuer considérablement en même temps la formation de méthane inévitable dans ces conditions opératoires.

On va mettre en évidence les avantages du procédé suivant l'invention par la comparaison de deux exemples d'exécution com-

portant dans un cas et non dans l'autre une adjonction d'anhydride carbonique.

Si l'on gazéifie par exemple du semi-coke de houille au moyen d'oxygène et de vapeur d'eau sous une pression relative de 10 atm., auquel cas on consomme environ 0,13 m<sup>3</sup> d'oxygène et 0,93 m<sup>3</sup> de vapeur d'eau par mètre cube de gaz brut, sans adjonction d'anhydride carbonique, il se forme un gaz dont la composition est la suivante :

$$\text{CO}_2 = 25,5 \% ; \text{CH}_4 = 6,5 \% ;$$

$$\text{CO} = 19,5 \% ; \text{H}_2 = 47,0 \% ;$$

$$\text{N}_2 + \text{reste} = 1,5 \% .$$

Si l'on remplace une partie de la vapeur d'eau (environ 0,28 kg.), tout en opérant d'ailleurs de la même façon, par 0,2 m<sup>3</sup> de  $\text{CO}_2$ , la composition du gaz se modifie à peu près de la manière suivante :

$$\text{CO}_2 = 35,0 \% ; \text{CH}_4 = 1,0 \% ;$$

$$\text{CO} = 21,0 \% ; \text{H}_2 = 42,0 \% ;$$

$$\text{N}_2 + \text{reste} = 1,0 \% .$$

La teneur en méthane, qui est ce qui importe essentiellement pour la solution du problème sur lequel repose l'invention, se trouve ainsi abaissée de 6,5 à 1 % tandis que le rapport des volumes entre le CO et l' $\text{H}_2$  est rapproché de la proportion stoechiométrique désirée.

Si l'on élimine l'anhydride carbonique des deux gaz susindiqués, on obtient un gaz dont le pouvoir calorifique par mètre cube est dans le premier cas de 3.530 th. et dans le second de 3.100 th., c'est-à-dire quantitativement un rendement plus considérable, ce qui est l'important quant au gaz suivant l'invention. Comme d'autre part le méthane doit être considéré comme un constituant gazeux inerte pour la synthèse de l'essence, on obtient grâce à l'abaissement de sa dose, par le procédé suivant la présente invention, un gaz de synthèse plus riche (atteignant 98 % de mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$  au lieu des 90 % atteints jusqu'à ce jour).

On refroidit de la manière habituelle le gaz brut formé et on le débarrasse des constituants condensables. A la suite de cela, on élimine du gaz brut l'anhydride carbonique. On peut y parvenir par exemple en employant le procédé, en soi connu, de lavage par l'eau sous pression. Grâce à

l'élimination de l'anhydride carbonique, on obtient un gaz se prêtant directement à la synthèse. Pour éliminer le soufre du gaz on procède alors de manière connue, par exemple en employant une composition d'épuration, ou bien on combine cette élimination avec celle de l'anhydride carbonique par lavage à l'eau sous pression. L'anhydride carbonique séparé sera en partie réintroduit dans le générateur à titre d'adjuvant pour l'agent de gazéification, après qu'on l'aura comprimé à la pression de gazéification.

Dans certaines conditions, par exemple lorsqu'on effectue la gazéification sous haute pression, il y a intérêt à recueillir sous pression l'anhydride carbonique, car il n'est alors plus nécessaire de comprimer ce dernier spécialement. Convientement à cet effet des procédés tels que l'épuration des gaz comportant l'emploi de solutions organiques et anorganiques. On peut absorber l'anhydride au moyen de ces solutions et l'en réexpulser sous pression par chauffage. On le recueille sous une pression qui, à cause des résistances à l'écoulement dans l'appareil, est légèrement plus faible que la pression de gazéification; il suffit alors d'une simple pompe de circulation pour ramener une partie de l'anhydride carbonique dans le générateur de gaz. L'anhydride carbonique sera utilement, avant son admission dans le générateur de gaz, chauffé isolément ou en mélange avec la vapeur d'eau, par exemple à des températures de 500° C. On réalise ainsi une économie d'oxygène.

Cette mesure fournit en même temps un moyen de modifier complémentirement la composition du gaz. Comme l'adjonction d'anhydride carbonique exerce de la même manière qu'un excès de vapeur d'eau une action réfrigérante sur la zone de gazéification, on peut diminuer en proportion la quantité de vapeur d'eau ajoutée à l'oxygène.

En même temps que l'anhydride carbonique, on peut aussi réintroduire dans le générateur de gaz des goudrons, huiles ou autres de qualité médiocre ou des hydrocarbures, notamment gazeux, recueillis à l'occasion de la synthèse, tels que le méthane, à l'effet de les dédoubler. De même,

grâce à un arrosage au moyen du condensat chaud de vapeur d'eau qu'on recueille lors de la réfrigération des gaz, on peut saturer plus ou moins de vapeur d'eau le gaz carbonique, si bien qu'on réalise une nouvelle économie de vapeur d'eau. Par suite de leur réintroduction dans le générateur, les gaz combustibles qu'on recueille en même temps que l'anhydride carbonique lorsqu'on sépare ce dernier du gaz brut se trouvent réutilisés. De manière connue il est possible d'ajouter au combustible des adjuvants agissant catalytiquement, par exemple des oxydes, carbonates ou autres métalliques qui agissent sur la réaction de gazéification dans la direction désirée.

Le présent procédé permet, tout en bénéficiant des grands avantages de la gazéification sous une pression de plusieurs atmosphères, de réprimer la formation de méthane inévitable sans cela et en même temps de rapprocher de la valeur la plus favorable pour la synthèse subséquente le rapport entre les volumes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé pour produire du gaz de synthèse par gazéification de combustibles sous pression élevée de plusieurs atmosphères au moyen de mélanges d'oxygène et de vapeur d'eau, consistant à ajouter à l'agent de gazéification une quantité d'anhydride carbonique (qui varie d'environ la moitié jusqu'au triple du volume d'oxygène mis en œuvre) telle que la formation de méthane soit considérablement diminuée et que le rapport des volumes de l'oxyde de carbone à l'hydrogène dans le gaz final, soit environ 1 volume d'oxyde de carbone pour 2 volumes d'hydrogène, la teneur en oxyde de carbone pouvant même être supérieure;

2° A l'agent de gazéification on ajoute une partie de l'anhydride carbonique qu'on élimine du gaz brut;

3° En même temps que l'anhydride carbonique on réintroduit et l'on dédouble dans le générateur de gaz des hydrocarbures liquides de valeur médiocre recueillis lors de la réfrigération des gaz ou de provenance extérieure ou bien des hydrocarbures, notamment gazeux, produits lors de

la syntèse subséquente, en particulier du méthane;

4° Avant de réintroduire l'anhydride carbonique dans le générateur de gaz, on l'arrose au moyen du condensat de vapeur d'eau chaud provenant de la réfrigération des gaz et on le sature ainsi plus ou moins de vapeur d'eau;

5° Avant d'introduire l'anhydride carbonique dans le générateur de gaz on le

chauffe isolément ou conjointement à de la vapeur d'eau;

6° A titre de produit industriel nouveau, le gaz de syntèse obtenu par le procédé ci-dessus défini.

15

Société dite : METALLGESELLSCHAFT  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

BLÄTTL.