

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 915.433

Procédé permettant d'améliorer le rendement de la gazéification dans la production des gaz catalysables pour des synthèses chimiques et plus particulièrement celles des carburants liquides.

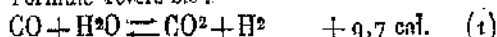
M. FERNAND SEPULCHRE résidant en France (Seine).

Demandé le 23 mai 1945, à 14^h 58^m, à Paris.

Délivré le 22 juillet 1946. — Publié le 6 novembre 1946.

[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.]

On sait que la production des gaz pour synthèse, ayant en vue la combinaison du carbone et de l'hydrogène, exige que le mélange de ces deux corps soit dans une proportion déterminée, généralement pour les carburants liquides deux volumes d'hydrogène pour un seul d'oxyde de carbone. Pour enrichir en hydrogène les gaz de gazogène à base de CC, destinés à la catalyse, et réaliser la proportion ci-dessus, les méthodes connues consistent à convertir le gaz en présence de vapeur d'eau, conformément à la formule réversible :



Ces procédés habituels de conversion, qu'ils soient mis en œuvre dans le générateur lui-même ou dans un appareil séparé, présentent l'inconvénient d'un prix de revient prohibitif en limitant l'emploi :

D'une part, par suite des assez faibles rendements obtenus en gaz catalysables qui résultent des pertes diverses considérables inhérentes aux opérations de gazéification, puis de conversion, obtenues suivant les procédés connus.

D'autre part, à cause de la complexité présentée par les appareillages supplémentaires nécessaires, d'une part pour la conversion (lorsque cette conversion se fait en dehors du gazogène), d'autre part pour l'élimination des produits

inactifs gazeux ou liquides résultant dans tous les cas de cette conversion et des réactions parasites auxquelles elle donne naissance.

L'invention, qui se propose à la fois d'améliorer au maximum le rendement de production du gaz de gazogène et de simplifier à l'extrême l'ensemble des installations de production du gaz catalysable, est basée sur le fait que l'énergie exigée pour décomposer un même volume (c'est-à-dire un même nombre de molécules-gramme) est beaucoup plus faible avec les hydrocarbures et leurs homologues oxygénés (2,7 fois moins pour le méthane) qu'avec la vapeur d'eau; les chaleurs de formation du méthane et de formation de la vapeur d'eau sont en effet respectivement de 21,7 et de 58,2 calories.

Plutôt que de faire du gaz mixte avec du charbon, puis de convertir celui-ci après avoir recueilli séparément les produits condensables comme dans les procédés connus, il est donc beaucoup plus avantageux et rationnel de tirer part, comme source d'hydrogène pouvant enrichir le gaz de synthèse, des hydrocarbures ainsi condensés et éliminés du circuit de la catalyse dans les procédés connus indiqués plus haut.

A cet effet, l'invention porte sur un mode d'obtention particulier des ensembles tuyère-collecteur pour gazogène décrits dans le brevet

français déposé par le demandeur le 28 janvier 1948 pour « Perfectionnements aux gazogènes » et le certificat d'addition à ce brevet déposé le 5 août 1948.

5 On sait que l'opération usuelle de conversion, donnée par la formule 1, nécessite pour être réalisable une température dont le maximum est peu supérieur à 700°; en général, on opère vers 400°/500° en présence de catalyseurs, la
10 réaction étant d'autant plus active que la température est plus basse.

Convenablement utilisé, le dispositif objet du brevet ci-dessus et de son addition est non seulement capable de réaliser une gazéification parfaite à température élevée, mais surtout il permet de maintenir le gaz jusqu'à la sortie du générateur à une température plus élevée que celle qui vient d'être indiquée, ce qui permet d'éviter sa conversion.

20 Dans les procédés connus, les goudrons et les produits phénoliques ou pyrolytiques provenant, soit des matières volatiles dégagées dans le gazogène par la distillation des combustibles riches en ces matières qui y sont brûlés (bois, tourbe, lignite, charbons flambants, etc.), soit de l'injection éventuelle au foyer de produits analogues (hydrocarbures ou homologues oxygénés pulvérisés ou vaporisés) doivent être condensés et recueillis à l'aide d'un appareillage annexé pour être, s'il y a lieu, valorisés séparément.

30 L'invention permet, au contraire, de gazéifier, en une seule opération, le carbone des combustibles cités ci-dessus, tout en assurant, au maximum, la dissociation de la vapeur d'eau ainsi que la gazéification de la plupart des produits volatils susceptibles d'être entraînés dans la sortie des gaz.

Dans les inventions ci-dessus mentionnées concernant l'ensemble tuyère-collecteur, il avait été prévu de régler longitudinalement, l'un par rapport à l'autre, la sortie de la tuyère et l'entrée du collecteur. Il en résultait que pour certaines positions relatives éloignant la tuyère du collecteur, le gaz risquait d'être capté dans une zone dite de réduction dont la température, comprise entre 800° et 1.000° (moins chaude par conséquent que la zone de combustion située immédiatement à la sortie de la tuyère) ne permet plus de décomposer, en totalité, les matières volatiles du combustible ou les produits analogues injectés dans le gazogène.

Conformément à l'invention, la sortie de la

tuyère et l'entrée du collecteur sont disposées de façon immuable le plus près possible l'une de l'autre. Tous les gaz sont ainsi captés obligatoirement au sein même de la zone du gazogène où la température est la plus élevée (1.500° à 1.800° et plus). De cette façon tous les produits entraînés, même gazeux, étrangers au gaz pur de gazogène (par exemple: les gaz de reforming, de cracking ou de raffinage de pétroles; les gaz riches divers, naturels ou industriels; les gaz carburés, etc.) sont dissociés ou craqués en leurs éléments: carbone et hydrogène. Tel est le cas, par exemple, du méthane le plus réfractaire de tous les hydrocarbures gazeux dont la décomposition n'est complète qu'à partir de 1.400° suivant la réaction:



Le gaz de gazogène est donc produit très pur puisqu'il ne renferme pratiquement plus que de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, à défaut ou avec le minimum de gaz de distillation: C_2H_2 , CH_4 , etc.

Dans le but d'accentuer, encore, cette décomposition thermique, le gazogène objet de l'invention peut avantageusement comporter plusieurs ensembles tuyère-collecteur suivant l'invention. Ceux-ci sont disposés de manière à obtenir, par une concentration poussée du comburant injecté dans toute la section de l'appareil, une température encore plus élevée, favorable, par conséquent, tant à l'écoulement des laitiers et des déchets de la combustion, qu'aux phénomènes de gazéification et de cracking.

On sait enfin que dans certaines conditions de pression et de température il devient possible d'influer sur la vitesse de dissociation ou de combinaison entre eux des gaz. Or les procédés actuels de production des gaz de gazogène ayant en vue la synthèse des carburants liquides, sont générateurs de corps gazeux passifs dont l'élimination hors du circuit de la catalyse entraîne, avec celle des produits condensables, des pertes importantes en carbone et en hydrogène venant amoindrir, dans de notables proportions, le bilan des opérations de synthèse. Cette élimination nécessite en outre un appareillage complexe et onéreux.

À ces gaz inactifs: CO_2 , C_2H_2 , CH_4 , etc., il faut d'ailleurs ajouter la vapeur d'eau qui se trouve toujours en proportion non négligeable dans le gaz et l'oxygène dégagé, en proportion

non négligeable, des combustibles jeunes au cours de leur pyrogénéation.

Ce qui caractérise l'invention c'est qu'elle permet de récupérer tous ces inertes sous forme de gaz actif car elle réalise les conditions voulues de pression et de température nécessaires à leur transformation. Le réglage approprié de la pression permet d'obtenir, dans ces conditions, les compositions de gaz de gazogène à base de CO et H_2 exigées par les diverses synthèses.

Outre son rendement nettement amélioré, le générateur, de synthèse, objet de l'invention, constitue donc un grand progrès sur les dispositifs connus puisqu'il constitue le seul et unique appareil de gaz catalysable (en dehors, bien entendu des dispositifs de filtration habituels et ceux d'élimination des impuretés sulfureuses qu'on retrouve dans toutes les installations quel que soit le système employé). Il permet donc de simplifier grandement les installations de synthèse avec tous les avantages qui en découlent.

Les dessins annexés permettent, par quelques exemples schématiques, de mieux comprendre l'invention :

La fig. 1 rappelle, pour mémoire, un des cas possibles de réglage pouvant être adopté avec le dispositif objet du brevet et de l'addition rappelés ci-dessus :

La fig. 2 illustre la disposition requise par l'invention :

La fig. 3 montre enfin un exemple d'application de l'invention sur un gazogène à gazéification totale par cracking thermique.

La fig. 1 montre la position avancée que la tuyère 4 peut présenter par rapport au collecteur 5 avec le système de tuyère-collecteur faisant l'objet du brevet et de l'addition ci-dessus indiqués. Dans cette position, qui ne constitue qu'un des nombreux cas possibles réalisables, puisque les deux éléments sont réglables en position, l'entrée du collecteur 5 se trouve très probablement dans une zone dite de réduction, moins chaude que la zone de combustion située devant la tuyère 4. Bien qu'avec ce dispositif réglable la température de gazéification soit maintenue constante à tous les régimes du gazogène, la décomposition de certains hydrocarbures liquides (goudrons) et de leurs homologues oxygénés (phénols ou pyrroligneux) peut être suffisamment poussée. Ces produits, au lieu de

se condenser en partie comme dans les dispositifs habituels, donnent alors par cracking incomplet, certains hydrocarbures gazeux malheureusement inertes, généralement du CH_4 , qui passent dans le gaz d'où il faut nécessairement les éliminer avant les opérations de synthèse.

La fig. 2 montre, par contre, la position relative, fixée une fois pour toutes, conformément à l'invention, de la tuyère 4 et du collecteur 5. Comme on le voit au dessin, ces deux éléments ont leur orifice disposé sensiblement en un même point du gazogène, de telle sorte que tous les produits combustibles : solides, liquides et gazeux, entraînés vers le collecteur, soient obligés de traverser la zone la plus chaude du foyer. Étant donné la température très élevée réalisée à cet endroit, ces produits sont dissociés et craqués en un gaz très pur ne renfermant pratiquement, indépendamment de l'azote s'il y a lieu (synthèse de l'ammoniac), que les seuls éléments CO et H_2 , avec le minimum d'inertes (CO_2 , C_2H_2 et CH_4), ce qui se traduit par un rendement en gaz apte à la catalyse particulièrement élevé.

Le cas de la fig. 2 n'est pas limitatif et toutes autres formes de tuyère-collecteur, caractérisées en ce que l'orifice d'aspiration du collecteur 5 est disposé le plus près possible de celui de la tuyère 4, dans un même plan perpendiculaire à l'axe de celle-ci, répondent à l'invention. C'est ainsi que les positions relatives de la tuyère 4 et du collecteur 5 peuvent être inversées sans modifier le principe de l'invention. De même, le collecteur 5 peut être séparé de la tuyère 4, chacune des deux parties de l'ensemble tuyère-collecteur pouvant être constituée par plusieurs éléments distincts les uns des autres.

Enfin, la fig. 3 montre, en plan, la coupe d'un générateur comportant plusieurs ensembles tuyère-collecteur disposés radialement dans un même plan horizontal ou incliné. Dans cette figure, on n'a schématisé, pour plus de clarté, que deux ensembles tuyère-collecteur en fonctionnement. Cette disposition, ou toute autre analogue, permet de concentrer l'injection du comburant dans toute la section du gazogène et d'atteindre, de ce fait, des températures de gazéification beaucoup plus élevées qu'avec un seul ensemble tuyère-collecteur. Elle constitue un perfectionnement de l'invention :

D'une part, en ce qu'elle favorise et assure l'achèvement des phénomènes de dissociation et

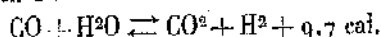
de cracking des combustibles solides les plus humides ou les plus riches en matières volatiles, donc, l'emploi serait autrement rendu difficile pour les synthèses chimiques :

5 D'autre part, en ce qu'elle facilite la fusion et l'écoulement, vers le fond du générateur (d'où ils sont facilement extraits), des laitiers et des impuretés solides résultant de la combustion des combustibles les plus cendreaux, qui
10 peuvent être ainsi utilisés pour produire économiquement des gaz catalysables.

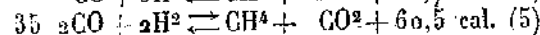
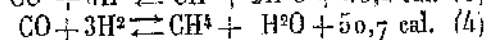
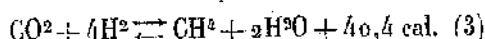
D'autres dispositions ayant en vue le même but, telles celles ayant trait aux diverses combinaisons de foyers décrits dans le brevet et l'addition ci-dessus indiqués, peuvent éventuellement
15 être utilisées sans modifier le sens de l'invention.

Les résultats obtenus avec les dispositions ci-dessus peuvent être expliqués de la façon suivante :

Dans les dispositifs les plus perfectionnés connus, le gaz mixte, essentiellement composé de CO, CO², H² et CH⁴, se refroidit jusqu'à
20 800° à 700° et souvent moins en fin de réduction, ce qui provoque forcément, en présence d'un excès de vapeur d'eau, la réaction de conversion 1 :



Aux mêmes températures des mêmes appareils, les divers éléments gazeux en présence réagissent en outre les uns sur les autres sous forme de réactions parasites :



Les réactions 3, 4, 5 sont généralisées de CH⁴ inertes. Les réactions 3 et 4 produisent en outre de la vapeur d'eau. Comme la première et la dernière produisent de l'anhydride carbonique, ces procédés viennent entretenir le cycle ci-dessus en un cercle vicieux dont il est difficile de sortir. Ces réactions, qui débutent
40 vers 750°, deviennent de plus en plus complètes avec l'abaissement de la température, c'est-à-dire que la proportion d'oxyde de carbone et d'hydrogène diminue, ce qui amoindrit encore le rendement de l'opération. En dessous
45 de 250°, la synthèse du méthane peut d'ailleurs être complétée dans les trois dernières réactions.

Comme la température de sortie de gaz des générateurs connue peut, dans les circonstances les plus favorables s'abaisser jusqu'à 400° on s'explique facilement pourquoi de tels générateurs ne permettent pas de produire un gaz qui
55 soit exempt de CO² (quel que soit le combustible utilisé) et de CH⁴ (dans le cas des combustibles les plus riches en matières volatiles ou supportant une forte injection d'eau).

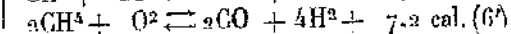
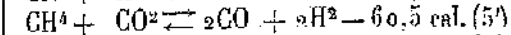
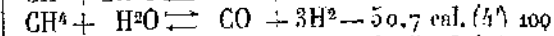
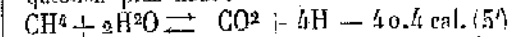
On a la possibilité il est vrai, d'abaisser jusqu'à 500° la température de décomposition du CH⁴, par exemple dans la formule 4 mais il faut alors envisager l'emploi de catalyseurs ce qui nécessite des chambres de traitement séparées spéciales dont l'usage est très onéreux.
60 D'ailleurs, cette méthode ne permettrait pas d'éviter, aux températures en jeu, que la réaction de conversion ne réintroduise toujours, dans le circuit de la catalyse, d'autant plus de CO² inerte que la réaction 1, assez exothermique, rend plus stable cette opération.

La méthode, suivant l'invention, de captat on des gaz à haute température, conduit, au contraire, aux résultats suivants, qui permettent de valoriser sous forme de gaz catalysables toute
75 l'énergie calorifique des combustibles riches en matières volatiles :

a. On gazéifie à très haute température (1.500° à 1.800° et plus) par l'oxygène de l'air, le carbone des combustibles utilisés :

b. On décompose au maximum en leurs éléments simples CO et H², uniquement par cracking thermique, c'est-à-dire en profitant de la haute température localisée devant la ou les
85 tuyères, tous les produits volatils et tous les gaz étrangers au gaz de gazogène susceptibles d'être entraînés dans le collecteur. Il est à noter que la distillation du combustible donnant naissance à ces produits peut être provoquée de proche en proche dans le gazogène lui-même, par la chaleur dégagée au voisinage de la zone d'oxydation du foyer, ou par tous autres procédés tel celui décrit dans le brevet mentionné.

L'invention permet aussi de réaliser séparément, consécutivement ou successivement, suivant le cas, les équilibres chimiques suivants récupérant les corps gazeux inertes dont il a été question plus haut :



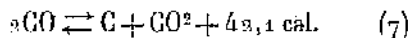
Ces quatre réactions nécessitent, pour être complètes en l'absence de tout catalyseur, des températures très élevées qui s'échelonnent, suivant les équilibres, de 850° à 1.350° minimum.

5 Ces températures pouvant être obtenues, comme il a été exposé, grâce au système de tuyère-collecteur qui vient d'être décrit, l'invention doit donc permettre d'obtenir, directement à la sortie
10 du gazogène, un mélange composé à peu près exclusivement de CO et de H².

En agissant enfin sur la pression, l'invention permet d'orienter et s'il y a lieu, de limiter, l'achèvement des équilibres dans le sens voulu par les formules 3', 4', 5' et 6'.

15 L'examen de ces quatre réactions montre, en effet, qu'un volume de méthane, réagissant en présence d'un volume de vapeur d'eau (éventuellement de deux volumes), d'un volume d'anhydride carbonique ou d'un volume d'oxygène,
20 donne, suivant le cas, quatre à six volumes, au total, d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Autrement dit, ces quatre réactions et la réaction 2 se traduisent par une augmentation de volume qu'il faut faciliter. Pour cela, le gazogène objet de l'invention, devra travailler sous une pression aussi faible que possible sinon en dépression. C'est en faisant varier cette pression qu'on favorisera la formation et l'achèvement de l'une ou de l'autre des réactions ci-dessus afin de produire une plus ou moins grande quantité d'hydrogène. On réglera ainsi la marche du gazogène suivant les besoins des diverses synthèses, car en partant d'un volume donné de méthane on produira un gaz renfermant, suivant le cas,
30 un, deux ou trois volumes d'hydrogène pour un seul d'oxyde de carbone.

On remarquera d'ailleurs que ce réglage de la pression influe également sur la réaction :



10 les basses pression facilitent avantageusement l'établissement de l'équilibre de droite à gauche alors que des pressions de plus en plus élevées entraînent l'équilibre de gauche à droite, ce qui introduit de plus en plus d'anhydride carbonique inerte dans le gaz au détriment de son oxyde de carbone. Les températures très élevées, mises en jeu dans le gazogène objet de l'invention, contribuent par ailleurs à empêcher la dissociation du CO en CO², avec dépôt
15 de carbone dans la sortie de gaz, défaut constaté dans la plupart des générateurs connus et par-

ticulièrement ceux qui, contrairement au but de l'invention, ont en vue la production des gaz riches sous pression élevée.

Quoi qu'il en soit, l'utilisation dans les gazogènes d'un ou plusieurs ensembles tuyère-collecteur suivant l'invention permet de produire dans un seul et unique appareil, un gaz totalement dissocié apte aux diverses catalyses. On peut ainsi réaliser un gazogène à une seule cuve de traitement ne comportant aucun étranglement susceptible de gêner l'écoulement des combustibles ou de leurs laitiers, et venant, de ce fait, perturber la marche des phénomènes de gazéification et de décomposition thermique.

65 A ce gazogène doivent être seulement adjoints les seuls appareils nécessaires pour filtrer les impuretés solides et éliminer les composés sulfurés. Cette dernière opération pourra d'ailleurs être ici simplifiée du fait qu'aux températures élevées utilisées de sortie du gaz, le soufre doit se retrouver en majorité sous forme d'hydrogène sulfureux plus facile à éliminer que le soufre organique.

Les dispositifs connus de gazéification pure, procédant par conversion, nécessitent par contre un appareillage annexe excessivement onéreux : tour de lavage sous pression, compresseurs, tour de dégazage ou réfrigérant-aérateur-condenseur, pompes de circulation et leurs moteurs, sépa-
75 rateur, etc., auquel il faut ajouter dans le cas de la conversion en chambre séparée : générateur de vapeur, saturateur, tour de conversion catalytique, réchauffeur, échangeur de température, condenseur-réfrigérant, convertis-
80 seur, etc.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet :

1° Certains aménagements des ensembles tuyère-collecteur objet du brevet déposé par le demandeur le 28 janvier 1943 pour " Perfectionnements aux gazogènes " et du certificat d'addition à ce brevet déposé le 5 août 1943. Ces aménagements, qui permettent de capter les gaz à une température très élevée (1.500°
95 à 1.800° et plus), sont caractérisés en ce que :

a. La tuyère et le collecteur ont une position relative fixe telle que la sortie de l'une soit toujours dans le même plan que l'entrée de l'autre et le plus près possible de celle-ci ;

b. L'injection du comburant est concentrée

éventuellement dans toute la section du gazogène par groupement de plusieurs ensembles tuyère-collecteur ;

5 c. La pression régnant dans le gazogène est réglable à une valeur peu élevée éventuellement inférieure à la pression atmosphérique.

10 2° Un procédé pour la préparation du gaz de gazogène destiné, après une épuration élémentaire, à la synthèse des carburants liquides. Ce procédé est caractérisé en ce que :

15 a. On emploie un gazogène utilisant une ou plusieurs tuyères-collecteurs du type défini ci-dessus, celles-ci permettant, grâce aux hautes températures réalisées à la prise de gaz, de dissocier, sous forme d'oxyde de carbone et d'hydrogène, directement catalysable, tout le carbone et toutes les matières volatiles liquides (goudrons, pyrolyseux, etc.) et les corps gazeux étrangers (tel que le méthane) résultant de la 20 prédistillation pyrogénée dans le gazogène lui-

même des combustibles riches en ces produits ou de l'injection de produits analogues ;

b. Les variations de pression régnant dans le gazogène permettent de faire varier la proportion relative des constituants du gaz à obtenir, 25 en fonction de la synthèse que l'on veut réaliser ;

c. On fabrique, dans un seul et unique appareil, un gaz utilisable sans pertes sous forme de produits gazeux inactifs (perdus dans les appa- 30 reils connus procédant par conversion) ou sous forme de produits de distillation (qu'il faut valoriser séparément dans les procédés connus) ce qui permet d'améliorer le bilan des opérations de synthèses par rapport aux procédés 35 connus de gazéification dans les gazogènes.

FERNAND SEPULCHRE.

Par procuration :

G. BRAU DE LOMÈRE et André AMBROUARD

Fig. 1

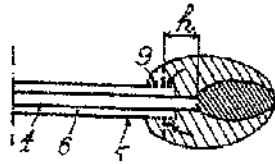


Fig. 2

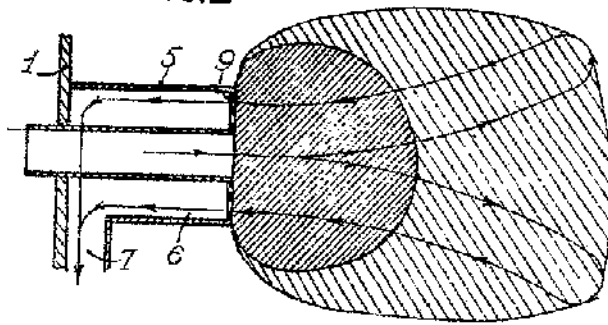


Fig. 3

