

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

## SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 6.

N° 956.586



## Hydrogénation de gaz industriels.

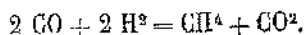
Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 9 juin 1944, à 14<sup>h</sup> 24<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 15 août 1949. — Publié le 2 février 1950.

(a demandes de brevets déposées en Allemagne les 4 février et 24 septembre 1942. —  
Déclaration du déposant.)

Il existe toute une série de procédés connus destinés à transformer en d'autres composés gazeux l'oxyde de carbone qui se trouve dans les gaz industriels, en employant à cet effet l'hydrogène libre et combiné qu'ils contiennent, de façon à les rendre non toxiques. On a employé jusqu'à présent, pour réaliser cette transformation surtout des catalyseurs au nickel. On n'a cependant pas réussi à obtenir des résultats utilisables à des températures inférieures à 250°. Parmi les diverses additions employées en même temps que le nickel, on peut citer aussi l'oxyde de magnésium. Dans ce cas, on a employé l'oxyde de magnésium comme substance de support, c'est-à-dire en notable excès, pour la transformation de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, cependant on n'a pas pu descendre à une température inférieure à 230°. On emploie l'oxyde de magnésium en grand excès, de façon à extraire du gaz l'acide carbonique qui se dégage en grande quantité, suivant la formule :



Il en résulte donc qu'en raison de la formation du méthane obtenu en employant l'oxyde de magnésium, en partant de l'oxyde de carbone, on ne transforme que la moitié de cet oxyde de carbone en un gaz utilisable, tandis que l'autre moitié de l'oxyde de carbone se transforme en

acide carbonique sans aucune valeur au point de vue technique de la combustion. L'emploi actuel du nickel en combinaison avec l'oxyde de magnésium pour transformer l'oxyde de carbone des gaz industriels, présente donc le grand inconvénient de rendre inutilisable la moitié de l'oxyde de carbone au point de vue technique de la combustion.

On a découvert selon l'invention, que l'on peut augmenter très notablement l'efficacité du nickel dans la transformation de l'oxyde de carbone en méthane par l'oxyde de magnésium en n'employant pas l'oxyde de magnésium comme substance de support, c'est-à-dire en grand excès, mais comme substance activante en proportion sensiblement plus faible que le nickel employé en même temps.

La proportion du magnésium employé à titre de substance activante est généralement sensiblement inférieure à celle du nickel. On emploie une proportion d'environ 5 à 50 parties MgO pour 100 parties de Ni. En outre, les catalyseurs peuvent contenir jusqu'à 200 parties et plutôt 100 parties au maximum et de préférence 50 parties d'une substance de support, telle que le kieselguhr. Cependant le degré de transformation ne dépend pas de la présence d'une substance de support, étant donné que même en diminuant la teneur en kieselguhr ou en le supprimant complètement, les oxydes

du carbone sont complètement transformés en méthane.

Alors que la transformation des oxydes du carbone par l'hydrogène en méthane exige, en employant les catalyseurs au nickel actuellement connus, des températures minimum de 220° et au-dessus, les températures de 170 à 190° environ sont suffisantes pour assurer cette transformation en présence des catalyseurs suivant l'invention, dans lesquels le magnésium est utilisé à titre de substance activante. La réaction s'accomplit d'une manière encore utilisable au point de vue technique, même à des températures plus basses. On remarquera qu'aux températures précitées on obtient une transformation complète, non seulement de l'oxyde de carbone, mais encore de l'acide carbonique.

Le fait que les catalyseurs au nickel contenant du magnésium à titre de substance activante permettent d'abaisser notablement la température de la réaction, fait apparaître leur réactivité beaucoup plus forte. En conséquence, leur production est sensiblement plus forte que celle des catalyseurs au nickel connus jusqu'à présent. Cette production peut atteindre jusqu'à 100 litres/4 g Ni/h et davantage.

Étant donné qu'en employant les catalyseurs suivant l'invention, tous les oxydes du carbone qui se trouvent dans le gaz sont transformés en méthane, il est possible en les employant d'augmenter notablement le pouvoir calorifique des gaz industriels sans qu'aucune partie des oxydes du carbone se transforme en composés sans valeur au point de vue technique de la combustion. Par exemple, on a pu transformer depuis un an le gaz de ville ayant un pouvoir calorifique d'environ 4.300 cal. en service courant en un gaz combustible ayant un pouvoir calorifique d'environ 6.000 cal.

L'application du procédé suivant l'invention est expliquée en se référant aux exemples suivants.

En amenant au contact d'un catalyseur contenant pour 100 parties de Ni, 10 parties de MgO et 50 parties de kieselguhr, 40 l. de gaz de synthèse contenant 27 % de CO<sup>2</sup>, 54% de H<sup>2</sup> et 29 % de gaz inertes pour 4 gr. de Ni/h, à 185°, la transformation de l'oxyde de carbone en méthane s'est accomplie sans changement au bout de 10 jours avec un rendement de 100 %, au bout de 20 jours elle atteignait encore 90 % et au bout de 30 jours 75%.

Dans un gaz de four à coke épuré ayant la composition suivante : 2,5 % CO<sup>2</sup>, 2,2 % d'hydrocarbures lourds, 6,2 % CO, 52,3 % H<sup>2</sup>, 23,7 % CH<sup>4</sup>, le reste N<sup>2</sup>, la transformation des oxydes du carbone en méthane s'est effectuée quantitativement à une température de 195° pendant une durée de marche de 350 heures en traitant 100 litres de gaz de four à coke par 4 gr. Ni/h. On a obtenu le même résultat en accomplissant la réaction sous une pression de 10 atm. et à une température de 195 à 210° pendant 575 heures en traitant 50 à 100 litres normaux de gaz de coke par 4 gr. Ni/h.

L'hydrogénation exécutée dans les conditions précitées des gaz industriels offre encore d'autres avantages.

Pour accumuler les gaz combustibles provenant du charbon, tels que par exemple le gaz de four à coke, le gaz d'éclairage, le gaz de distillation lente et les mélanges de gaz de composition analogue, on leur fait subir une compression d'environ 150 à 350 atm, d'une part pour pouvoir remplir avec une quantité de gaz comburant suffisante les bouteilles d'approvisionnement montées sur les véhicules (150 à 200 atm) et d'autre part pour réaliser un remplissage aussi rapide que possible de ces bouteilles, au moyen des réservoirs accumulateurs (350 atm) des postes de chargement. Ces bouteilles à haute pression ont l'inconvénient de subir des corrosions assez fortes qui sont dues aux impuretés contenues dans le gaz.

On constate avec surprise que ces inconvénients n'apparaissent pas lorsqu'on fait subir au mélange de gaz l'hydrogénation catalytique suivant l'invention. D'ailleurs on peut encore employer, outre les catalyseurs au Ni, comme catalyseurs d'hydrogénation, des catalyseurs au cobalt et au fer activés. L'hydrogène contenue dans le mélange de gaz agit ici non seulement sur les oxydes du carbone contenus dans le mélange, mais encore sur les impuretés exerçant une action corrosive et d'une composition généralement inconnue. Après hydrogénation le gaz ne possède plus de propriétés corrosives et peut être conservé sans risque aussi longtemps qu'on le désire dans les bouteilles en acier du type ordinaire.

D'autres détails ressortiront de l'exemple de réalisation suivant.

On a constaté dans un gaz de la distribution à distance contenant, pour un pouvoir calo-

rique de 4800 cal/m<sup>3</sup>N et un poids par litre de 0,500, en moyenne 55 % d'hydrogène, 6,2% d'oxyde de carbone, 25,9% de méthane, 7,7% d'azote, 2,2% d'acide carbonique, 2,6% d'hydrocarbures (vol.-%) et en outre par m<sup>3</sup>N, 7 gr. de composés sulfurés, 1,5 gr. de composés cyanurés et 1,5 gr. d'ammoniaque, des manifestations de corrosion encore dangereuses, malgré une élimination abondante de l'hydrogène sulfuré et surtout dans les réservoirs accumulateurs à haute pression. Pour remédier à cet inconvénient, on a fait passer ce gaz, suivant l'invention, avec une vitesse horaire de 10 m<sup>3</sup>N à 190° sur 10 l. d'un catalyseur précipité et réduit au nickel-aluminium-kieselguhr. Après avoir passé dans le four de catalyse, le gaz a pu être comprimé comme d'habitude sans qu'apparaissent sur les bouteilles en acier utilisées même après une accumulation du gaz durant plusieurs mois, les attaques corrosives des parois intérieures ou des dispositifs de soupapes.

Étant donné que l'efficacité des catalyseurs au nickel risque généralement d'être diminuée par les composés sulfurés, les catalyseurs suivant l'invention servant à transformer les oxydes du carbone en méthane ne sont employés qu'après élimination du soufre inorganique et de préférence aussi après avoir rendu inoffensif le soufre organique. Alors que pour éliminer le soufre inorganique, on emploie les procédés connus d'une manière générale, on a constaté qu'il était particulièrement intéressant de mettre la soufre organique sous une forme facilement absorbable et de supprimer ainsi les troubles dans la transformation quantitative des oxydes du carbone en méthane.

Ce résultat est obtenu en traitant les gaz industriels débarrassés d'une manière connue du soufre inorganique, mais contenant encore le soufre organique, à des températures comprises entre 200 et 500° environ, de préférence entre 400 et 450°, par des catalyseurs qui contiennent, à titre d'éléments exerçant seulement une action catalytique, du cuivre sous forme divisée. Le catalyseur employé peut être préparé par décomposition thermique ou par précipitation d'une manière connue en soi. Par exemple on forme des précipités volumineux d'hydrates ou de carbonates, ou de carbonates de cuivre dans les solutions de ces sels, par des hydroxydes ou carbonates alcalins, puis en les

chauffant avec précaution, on les transforme en produits qui contiennent le cuivre sous forme divisée. D'autre part, ces masses peuvent être obtenues par exemple par chauffage du nitrate de cuivre. Dans les deux cas, la formation du cuivre sous forme divisée est notablement favorisée par la présence de substances présentant une grande surface, telle que le kieselguhr.

Le traitement par les catalyseurs offre l'important avantage de permettre aux catalyseurs de supporter un débit très élevé qui dépasse de beaucoup par exemple celui des catalyseurs de la synthèse de l'essence, sans que leur activité en soit compromise. Par exemple, on peut opérer avec des débits de 100 l/4g Cu/h. De plus, les catalyseurs ne sont pas sensibles à la température, car l'oxyde de carbone ne se décompose pas sur eux et par suite il ne se produit pas de séparation de carbone. Un autre avantage, qui peut être particulièrement important à propos de l'emploi ultérieur du gaz épuré, résulte encore de l'emploi des catalyseurs, du fait qu'outre la transformation du soufre en un composé organique, il se produit une décomposition totale de l'acide cyanhydrique.

On a déjà employé le cuivre sous forme de rognures, copeaux, spirales, toile métallique, etc. Le métal se transforme en sulfure de cuivre qui finalement se décompose complètement, de sorte que le catalyseur devient inutilisable au bout de peu de temps. D'autre part, il existe une série de masses, contenant du cuivre, connues destinées au traitement des gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. La présence des autres corps proposés ne permet pas d'utiliser le catalyseur à titre de catalyseur permanent, car il absorbe l'hydrogène sulfuré; il devient donc complètement inutilisable au bout d'un temps relativement court et doit toujours être régénéré de nouveau pour pouvoir être réutilisé. Les masses qui agissent de cette manière sont, par exemple des mélanges qui, outre 80 % de cuivre, contiennent encore 20 % de chrome ou d'uranium ou un mélange par parties égales de ces éléments. Les mélanges préparés en employant 2 parties de nitrate de cuivre, 2 parties d'acétate de plomb et 1 partie de nitrate d'aluminium, ainsi que les catalyseurs dits au cuivre et au bichromate de plomb ont pour but d'éliminer d'une manière aussi complète que possible, la totalité du soufre existant

dans le gaz à l'état de composé organique et inorganique. Le nouveau procédé est sensiblement supérieur à ceux qui précèdent étant donné que, d'après les constatations effectuées jusqu'à présent, le catalyseur peut être rendu utilisable à l'application en question pendant une durée illimitée.

Un avantage particulier est obtenu lorsqu'on adjoint au traitement des gaz industriels d'après le procédé suivant l'invention un traitement à une température d'environ 200° et supérieure par des masses qui contiennent les oxydes et hydroxydes du fer en mélange intime avec au moins 10% de carbonates alcalins. Ces mélanges qui peuvent être appelés masses d'épuration de précision, servent dans le cas présent, principalement à éliminer l'hydrogène sulfuré formé pendant le traitement par les catalyseurs au cuivre. Les masses d'épuration de précision ayant la composition précitée, ont déjà été proposées d'autre part pour l'élimination du soufre en combinaisons organiques, des gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Cependant, elle n'exerce pas cette action à l'égard de tous les composés organiques du soufre. Or, on a constaté avec surprise que l'on peut éliminer des gaz industriels d'une manière pratiquement complète le soufre formant des composés organiques par l'emploi combiné des catalyseurs au cuivre proposés suivi d'un traitement du gaz à sa sortie par des masses d'épuration de la composition précitée, même si le catalyseur au cuivre supportant un débit très élevé, le soufre en combinaison organique n'a pas été complètement transformé dans le premier étage, sous une forme facilement absorbable. Dans ce cas, le reste du soufre organique se combine avec l'hydrogène sulfuré formé dans le premier étage, pendant le traitement par la masse d'épuration de précision.

Les masses employées suivant l'invention, diffèrent en principe de celles qui ont été employées jusqu'à présent pour agir sur les composés organiques du soufre, du fait qu'elles rendent possible une action d'une durée pratiquement illimitée qui est provoquée uniquement par la présence du cuivre sous forme divisée qu'elles contiennent. L'action des masses contenant du cuivre utilisées jusqu'à présent, qui ont d'ailleurs l'inconvénient d'exiger la présence d'autres substances, n'est cependant pas de longue durée car leur fonction consiste

à faire entrer en combinaison le soufre contenu dans le gaz. Elles exigent donc pour pouvoir être réutilisées un traitement qui prend du temps et coûte de l'argent.

Le procédé suivant l'invention est expliqué par l'exemple suivant.

On précipite par une quantité appropriée de carbonate de sodium une solution de nitrate de cuivre à laquelle on a ajouté une quantité de kieselguhr telle que 50 parties de kieselguhr correspondant à 100 parties de cuivre, on lave le dépôt et on le sèche et on le traite par l'hydrogène à 300°. On fait arriver sous une couche de ce produit de 20 cm de long et de 16 mm. de diamètre, à une température de 450°, 100 l./h. d'un gaz de four à coke sensiblement débarrassé du soufre en combinaison inorganique et contenant dans 100 m<sup>3</sup> de 10 à 12,5 gr. de soufre combiné organiquement. Les résultats obtenus au bout de 100, 300 et 800 heures de marche, sont donnés sur le tableau ci-dessous.

HEURES DE MARCHÉ.	SOUFRE TOTAL EN 1000 <sup>3</sup> DANS LES		SOUFRE COMB. ORGAN. EN g/cm <sup>3</sup> dans le gaz final.
	gaz de sortie.	gaz final.	
100.....	11	9,1	0,5
300.....	10	8	0,5
800.....	12,5	11,3	0,5

On a constaté en outre qu'on peut encore rendre sensiblement plus inoffensif le soufre organique en employant des catalyseurs dans lesquels la cuivre, sous forme divisée, a reçu une addition, exerçant une action de collage, de composés de calcium, de magnésium ou d'aluminium. On réussit ainsi, par ces additions, à améliorer la résistance des grains dans des conditions telles que le catalyseur ne peut plus s'endommager pendant son emploi industriel en se déposant éventuellement sous forme agglomérée, par fragmentation du sous l'effet d'autres actions mécaniques.

La préparation du catalyseur s'effectue par des moyens connus en soi à cet effet. Par exemple, on peut précipiter les hydroxydes ou les carbonates des éléments, c'est-à-dire d'une part du cuivre et d'autre part du calcium, du magnésium ou de l'aluminium dans des mélanges de leurs solutions salines, en employant les agents de précipitation connus, puis en leur faisant prendre la forme que l'on désire par un chauff-

fage exécuté avec précaution. De même la formation des masses suivant l'invention peut s'effectuer par décomposition thermique, par exemple des mélanges de leurs nitrates. Mais on peut  
5 aussi opérer en préparant séparément les catalyseurs au cuivre par précipitation ou décomposition, en préparant également par précipitation ou décomposition séparément les additions exerçant une action de collage des composés de  
10 calcium, magnésium ou aluminium, pris en effectuant un mélange intime d'une manière connue en soi des éléments employés. Dans tous les cas, on peut augmenter l'état de division par l'addition de substances de grandes surfaces  
15 telles que le kieselguhr.

L'exemple suivant indique l'application particulière des catalyseurs décrits.

On précipite avec une quantité de carbonate de sodium appropriée, une solution de nitrates qui,  
20 pour 100 parties de cuivre contient 10 parties d' $Al_2O_3$  et à laquelle on a ajouté 50 parties de kieselguhr rapportées à 100 parties de cuivre, on lave le dépôt et on le sèche et on le traite à  $300^\circ$  par l'hydrogène. On fait passer sur  
25 une couche de ce produit de 45 cm. de longueur et 16 mm. de diamètre à une température de  $450^\circ$ , 100 l./h. de gaz de four à coke débarrassé en principe du soufre combiné inorganiquement et contenant dans 100 m<sup>3</sup>, 12 à 15 gr.  
30 de soufre combiné organiquement. Au bout de 1400 heures, l'efficacité du catalyseur n'a subi encore aucun changement. Le gaz de four à coke qu'on fait passer à travers le catalyseur a une teneur au bout de ce temps de soufre combiné  
35 organiquement inférieure à 0,5 g./100 m<sup>3</sup>. L'élimination du soufre combiné organiquement s'effectue donc au bout de ce temps avec un rendement d'environ 96 à 98%. Il est particulièrement intéressant de constater que l'efficacité  
40 du catalyseur ne subit aucune espèce de détérioration du fait de l'apparition accidentelle de soufre combiné inorganiquement dans le gaz de four à coke ainsi qu'il peut arriver facilement dans la pratique. En cas d'apparition  
45 accidentelle de 73 gr. de soufre total avec une teneur restant constante du soufre combiné organiquement de 12 à 15 gr., la teneur de ce soufre a augmenté temporairement dans le gaz traité à 2 gr./100 m<sup>3</sup> pour reprendre sa  
50 valeur initiale inférieure à 0,5 g./100 m<sup>3</sup> dans le gaz de sortie, après disparition pratiquement complète du soufre combiné inorganiquement.

Les considérations qui précèdent indiquent des moyens d'améliorer le pouvoir calorifique des gaz industriels contenant du soufre. La  
55 transformation de tous les oxydes du carbone en méthane de qualité sensiblement supérieure au point de vue technique de la combustion, s'effectue avec un catalyseur au nickel contenant du magnésium à titre de substance activante  
60 et à cet effet le soufre organique risquant de compromettre l'activité du catalyseur au nickel est mis après élimination d'une manière connue du soufre en combinaison inorganique sous une forme facilement absorbable. L'application générale  
65 des mesures faisant l'objet de l'invention permet donc surtout d'améliorer d'une manière courante le pouvoir calorifique de quantités quelconques de gaz de ville, tandis que le soufre organique est d'abord mis sous une forme  
70 facilement absorbable, après élimination du soufre inorganique et qu'ensuite le pouvoir calorifique du gaz de ville ainsi traité est amélioré après élimination du soufre organique transformé par un traitement par un catalyseur  
75 au nickel activé par le magnésium.

Le dispositif décrit ci-après s'est montré particulièrement avantageux dans l'exécution pratique de la méthanisation du gaz de ville dans  
80 les postes de chargement de gaz. Il permet de maintenir les températures les plus avantageuses pendant la formation fréquemment interrompue et exothermique du méthane en partant des oxydes du carbone du gaz de ville et pendant laquelle se produisent obligatoirement de grandes  
85 variations de température. On applique à ce propos, d'une manière complètement nouvelle, le principe connu en soi de l'équilibre de température de véhicules de chaleur liquides au moyen de l'action d'un thermo-siphon.  
90

Suivant l'invention, le véhicule de chaleur liquide ne doit pas circuler seulement dans la chambre de réaction et éventuellement dans un réservoir de compensation, mais encore dans  
95 deux échangeurs de chaleur dont l'un se trouve dans la branche ascendante et l'autre dans la branche descendante du courant de thermo-siphon. De préférence, on dispose l'échangeur de chaleur qui se trouve dans la branche ascendante du courant du véhicule de chaleur entre  
100 le point le plus bas du courant du thermo-siphon d'une part et l'entrée du réfrigérant dans l'appareil de réaction, d'autre part, de façon que, dans cet appareil le courant de

liquide circule de bas en haut. Au contraire l'échangeur de chaleur qui se trouve dans la branche descendante du courant du véhicule de chaleur est disposé de façon que le véhicule de chaleur qui quitte l'appareil de réaction circule dans cet échangeur de chaleur de haut en bas. L'échangeur de chaleur ascendant sert à chauffer le système dans le cas où la chaleur de la réaction fait défaut ou est insuffisante ou à maintenir la température de la réaction. Au contraire, si la chaleur de la réaction suffit à maintenir la température nécessaire, on arrête le chauffage et on se sert de l'échangeur de chaleur ascendant à titre de réfrigérant. L'échangeur de chaleur descendant sert à entraîner l'excès de chaleur de la réaction lorsqu'elle est trop forte. Le dispositif suivant l'invention donne la certitude que le sens de la circulation dans le thermo siphon est toujours le même, soit que la température de la réaction soit maintenue par un chauffage supplémentaire ou par la chaleur de la réaction proprement dite, soit qu'elle soit maintenue par l'entraînement d'une quantité tout à fait déterminée de la chaleur de la réaction. Tel ne serait pas le cas si on cherchait à résoudre la problème posé, ainsi qu'on l'a déjà fait, avec un seul échangeur de chaleur.

Si l'on emploie des véhicules de chaleur qui ne bouillent pas encore à la température en question, on fait couler le véhicule liquide tel quel dans l'échangeur de chaleur situé dans la branche descendante. S'il s'agit de fluides qui bouillent à la température de la réaction, tels que par exemple l'eau sous pression, on alimente de préférence l'échangeur de chaleur descendant avec la vapeur du véhicule de chaleur.

Pour équilibrer la température dans un vase de réaction de grande dimension, l'expérience nous apprend que le courant du thermo-siphon doit avoir une forte section. Or, on a constaté qu'il était avantageux de donner aux deux échangeurs de chaleur, ou à un seul d'entre eux, une faible section et en les montant en dérivation de ne faire circuler dans le ou les échangeurs de chaleur qu'une partie du véhicule de chaleur circulant dans le thermo siphon. Ceci entraîne une réduction sensible de l'encombrement.

Le dispositif suivant l'invention est particulièrement avantageux pour accomplir des réactions exothermiques discontinues. Dans ce cas, la température peut être maintenue d'une

manière complètement automatique, que de la chaleur soit produite ou non dans la chambre de réaction. A cet effet, on monte deux régulateurs automatiques dont l'un sert à commander le chauffage et l'autre à régler le débit ou fluide réfrigérant circulant dans l'échangeur de chaleur descendant. On règle ces régulateurs de façon que le chauffage maintienne une température de repos, tandis que la circulation est réglée par le réfrigérant descendant de façon à maintenir dans le cas d'une chaleur de réaction assez forte, une température de fonctionnement légèrement supérieure à la température de repos.

En cas d'interruption brusque de fonctionnement, la circulation dans l'échangeur de chaleur descendant est d'abord réduite automatiquement. En conséquence, la température baisse jusqu'à la température de repos, puis le chauffage entre en action automatiquement et maintient la température de repos.

Si, inversement, la mise en marche brusque met en liberté de la chaleur de la réaction, la température croît au-dessus de la température de repos. Il en résulte que le chauffage cesse automatiquement de fonctionner, tandis que la section de passage dans l'échangeur de chaleur descendant s'ouvre dans la mesure nécessaire à l'entraînement de la chaleur de la réaction en excès.

Le dispositif suivant l'invention a permis par exemple pour la première fois de réaliser la méthanisation du gaz de ville aux postes de chargement de gaz, d'une manière irréprochable au point de vue technique et économique. Il existe dans ce service des périodes de fonctionnement et des interruptions se succédant fréquemment et pendant de courtes durées dans un ordre de succession quelconque, conditions dans lesquelles la méthanisation n'était pas réalisable avec les fours de synthèse actuellement connus.

Sur le dessin ci joint, qui représente à titre d'exemple, un dispositif destiné à l'application du procédé suivant l'invention :

La fig. 1 représente sous forme schématique, l'ensemble de l'installation des deux échangeurs de chaleur;

Les fig. 2 et 3 représentent des variantes de l'échangeur de chaleur situé dans la branche ascendante du courant du véhicule de chaleur.

La fig. 4 représente une variante de l'échan-

geur de chaleur situé dans la branche descendante du courant du véhicule de chaleur.

La réaction en question s'accomplit dans un appareil de catalyse 1, équipé avec des tubes 5 verticaux. Le catalyseur employé se trouve dans les tubes 2 tandis que le fluide réfrigérant circule en dehors des tubes. Les gaz à traiter entrent par la tubulure 3, tandis que les produits de la réaction obtenus, y compris les gaz résiduels, 10 sont évacués par la tubulure 4. Le fluide de chauffage et de refroidissement qui circule autour des tubes de catalyse 2 sort de l'appareil de catalyse par une canalisation 5. Il arrive ensuite dans un récipient de compensation 6 qui 15 comporte un tube d'échappement 7 des vapeurs du fluide réfrigérant qui se dégagent et ce tube se prolonge par un serpentin 8 situé dans un échangeur de chaleur 9, dans lequel on fait arriver ou duquel on fait sortir, par les tubulures 20 10 et 11, un fluide de chauffage ou de refroidissement approprié.

Les vapeurs du fluide réfrigérant qui se condensent dans le serpentin 8 se rassemblent dans la canalisation 12 et arrivent dans une 25 conduite commune 13 dans laquelle circulent directement les fractions du fluide réfrigérant non vaporisées et sortant du réservoir de compensation 6.

Le niveau du liquide dans le réservoir de 30 compensation 6 peut être observé par un tube transparent 12. La température du véhicule de chaleur circulant comme dans un thermosiphon fait naître une pression déterminée du gaz qui est mesurée par un manomètre 14 com- 35 mandant de son côté une soupape 16 par l'intermédiaire d'un dispositif de réglage 15. On peut ainsi faire revenir dans l'échangeur de chaleur 8 une quantité déterminée des vapeurs du fluide réfrigérant qui se dégagent et obtenir 40 ainsi un effet de refroidissement tout à fait déterminé. Le réservoir de compensation 6 peut être, en outre, équipé avec un dispositif réfrigérant, par exemple sous forme de serpentin.

45 La canalisation 13 fait arriver le fluide de chauffage et de refroidissement en circulation dans l'échangeur de chaleur ascendant 17 qui contient plusieurs tubes de chauffage 18 garnis de tubes à ailettes dans lesquels le fluide réfrigerant se répartira pour revenir finalement par 50 la conduite 19 dans l'appareil de catalyse.

L'échangeur de chaleur 17 comporte à sa

partie inférieure un dispositif de chauffage 20 qui est alimenté par des gaz ou liquides combustibles et est contrôlé par une soupape de 55 réglage 21 qui, en combinaison avec un appareil de mesure de la température 22 monté dans la canalisation 19, règle la flamme de chauffage 20.

60 Au lieu des tubes à ailettes 18 situés horizontalement l'échangeur de chaleur situé dans le courant ascendant du véhicule de chaleur, peut aussi être construit sous forme de serpentin tel que le représente, par exemple, la fig. 2. Le fluide réfrigérant revenant du réservoir de 65 compensation 6 circule dans la canalisation 23 qui est disposée en forme de serpentin dans l'échangeur de chaleur-14 et se raccorde en 24 avec l'appareil de catalyse. Le chauffage s'effectue par une brûlure annulaire 25. 70

L'échangeur de chaleur situé dans le courant ascendant du fluide de chauffage, peut aussi être construit suivant la fig. 3 sous forme de corps à ailettes 26 dans lequel on fait arriver le fluide 75 de chauffage par un tube 27 arrivant presque jusqu'au fond, tandis qu'il s'échappe par une tubulure 28 montée dans la partie supérieure du corps à ailettes. Les ailettes rapportées 29 réalisent une transmission satisfaisante de la chaleur provenant des gaz ascendants fournis 80 par le brûleur 27 situé en dessous.

Lorsqu'on emploie un fluide d'échange de chaleur non vaporisable l'échangeur de chaleur descendant est disposé de la manière représentée sur la fig. 4. Dans ce cas, le réservoir collec- 85 teur 6 est réuni par une soupape latérale 30 avec le serpentin 8 dont il a déjà été question, tandis que le reste de l'installation ne subit aucun changement. On peut ainsi dériver une fraction déterminée du fluide d'échange de 90 chaleur liquide circulant en permanence et la refroidir au moyen d'eau de refroidissement.

L'exécution de la méthanisation du gaz de ville au moyen d'un dispositif construit de la 95 manière précitée est expliquée par les indications suivantes.

Pour rendre le gaz de ville susceptible de servir de carburant, on le fait passer avec une vitesse de 100 m<sup>3</sup>/h. dans un four de synthèse suivant la fig. 1, dont les tubes 2 sont remplis 100 par un catalyseur au nickel d'hydrogénation du l'oxyde de carbone. L'espace qui se trouve entre les tubes est rempli d'eau sous pression qui circule par le four de synthèse 1, le réservoir de

compensation 6 et l'échangeur de chaleur 17  
situé dans la branche ascendante sous l'action  
du thermo-siphon. Pendant les arrêts de fonc-  
tionnement, l'installation est maintenue à une  
5 température de repos de 170° au moyen du  
brûleur 20 et par l'intermédiaire du dispositif  
régulateur 21, 22. Dès que le four de synthèse  
prélève du gaz, la chaleur de la réaction qui se  
dégage a pour effet de faire monter la tempéra-  
10 ture de l'eau sous pression d'une manière con-  
tinue quoique le dispositif régulateur 21, 22 ait  
déjà interrompu l'arrivée du gaz de chauffage.  
La température continuerait à monter sans arrêt.  
Pour l'en empêcher, le manomètre à contact 14  
15 est réglé pour une température de fonctionne-  
ment de 175 à 180°. Dès que la température  
de 175° est atteinte sous l'effet de la chaleur de  
la réaction, la soupape 15 d'échappement de  
vapeur commandée par le manomètre à contact  
20 s'ouvre et laisse passer une quantité de vapeur  
dans le serpentin de refroidissement 8 telle  
que la température de l'eau sous pression ne  
dépasse pas 175 à 180°. L'eau de condensation  
25 s'écoule par la conduite 12 dans le courant du  
thermo-siphon à l'extrémité supérieure du tube  
descendant 13 et renforce ainsi la circulation du  
fluide réfrigérant.

Lorsqu'une fois le remplissage terminé, on  
interrompt brusquement le courant de gaz,  
30 la température de l'eau sous pression en cir-  
culation s'abaisse en raison de l'absence de la  
chaleur de la réaction. Dès que la pression de la  
vapeur est tombée au-dessous de la valeur cor-  
respondant à la température de 175°, le mano-  
35 mètre 14 commande la soupape 15 jusqu'à ce  
qu'elle soit complètement fermée. Il ne se pro-  
duit plus alors d'effet de refroidissement supplé-  
mentaire. En raison de la chaleur cédée à l'ex-  
térieur par l'ensemble de l'installation, la tem-  
40 pérature continue à baisser peu à peu. Dès  
qu'elle est descendue en dessous de la tempé-  
rature de 170°, le thermomètre à contact 22  
ouvre la soupape à gaz 21 de façon à chauffer  
l'échangeur de chaleur 17 et à maintenir ainsi  
45 une température de 170° dans toute l'installa-  
tion comme au commencement.

#### RÉSUMÉ.

Procédé de traitement des gaz industriels par  
hydrogénation et destiné en particulier à trans-  
50 former les oxydes du carbone qu'ils contiennent  
par l'hydrogène en méthane, caractérisé par les  
points suivants ensemble ou séparément :

1° Après avoir débarrassé les gaz du soufre  
inorganique et avoir amené éventuellement  
le soufre organique sous une forme facilement 55  
absorbable, on traite les gaz par des cataly-  
seurs contenant du nickel à une température  
inférieure à 210° et de préférence comprise  
entre 170 et 190° environ;

2° Les oxydes du carbone contenus dans les 60  
gaz sont transformés en méthane par des cata-  
lyseurs au nickel contenant du magnésium à titre  
de substance activante;

3° On emploie des catalyseurs contenant envi-  
ron 5 à 50 parties de MgO pour 100 parties 65  
de nickel;

4° On ajoute des substances de support telles  
que le kieselguhr en proportion d'au plus  
200 parties, ou plutôt de 100 parties au plus  
et de préférence d'environ 50 parties pour 70  
100 parties de nickel;

5° On fait passer les gaz sur le catalyseur  
à une vitesse d'environ 25 à 100 l/4 gr.  
Ni/h.;

6° On élimine les impuretés exerçant une 75  
action corrosive par un traitement avec des  
catalyseurs contenant du nickel à une tempé-  
rature inférieure à 200°;

7° On amène le soufre en combinaison orga-  
nique dans les gaz après les avoir débarrassés 80  
de l'hydrogène sulfuré par chauffage à une  
température de 200 à 500°, de préférence  
comprise entre 400 et 450° sous une forme  
facilement absorbable en présence de cata-  
lyseurs qui contiennent à titre d'élément exer- 85  
çant seulement une action catalytique, du  
cuivre sous forme divisée;

8° On emploie des catalyseurs contenant du  
cuivre sous forme divisée et auxquels on ajoute  
des composés de calcium et/ou de magnésium 90  
et/ou d'aluminium exerçant une action de col-  
lage;

9° Les catalyseurs qui contiennent du cuivre  
sous forme divisée et une addition de composés  
de calcium, magnésium et aluminium exerçant 95  
une action de collage, sont précipités dans des  
solutions qui, outre le sel de cuivre contiennent  
encore des sels de calcium et/ou de magnésium  
et/ou d'aluminium; la précipitation s'effectuant  
éventuellement sur des substances de sup- 100  
port;

10° On fait passer les gaz avec une vitesse de  
25 à 100 l/4 gr. Cu/h.;

11° A la suite du traitement par les cataly



seurs au cuivre, on élimine le soufre à une température d'environ 200° et supérieure par des masses qui contiennent des oxydes et hydroxydes de fer en mélange intime avec au moins 10% de carbonates alcalins;

12° Pour augmenter le pouvoir calorifique du gaz de ville par méthanisation, on traite le gaz de ville, après avoir mis le soufre organique sous une forme facilement absorbable et éliminé le soufre absorbable ainsi formé, par du nickel activé par le magnésium à une température inférieure à 210° et de préférence comprise entre 170 et 190° environ;

13° Pour régler la température de la trans-formation des oxydes du carbone contenus dans les gaz industriels en méthane, on fait circuler un véhicule de chaleur réglant la température, sortant en totalité ou en partie de l'appareil de réaction, pendant son trajet descendant ainsi que pendant son trajet ascendant, dans des échangeurs de chaleur respectifs, l'échangeur de chaleur ascendant chauffant en cas de chaleur de la réaction faisant défaut ou développée d'une manière insuffisante, et d'autre part refroidissant, tandis que l'échangeur

de chaleur descendant entraîne l'excès de chaleur en cas de fort dégagement de chaleur;

14° Lorsqu'on emploie de l'eau sous pression ou d'autres fluides vaporisables dans les limites du circuit de la réaction, les vapeurs dégagées de ce fluide sont refroidies dans l'échangeur de chaleur descendant;

15° En cas d'interruption de fonctionnement, de surcharge et d'autres variations de fonctionnement, le chauffage de l'échangeur de chaleur ascendant et/ou de l'échangeur de chaleur descendant, est arrêté alternativement;

16° Le chauffage de l'échangeur de chaleur ascendant se règle automatiquement à une température de repos et la circulation est réglée automatiquement par l'échangeur de chaleur descendant à une température de fonctionnement plus élevée;

17° Le procédé est appliqué à la méthanisation du gaz de ville dans les postes de chargement.

Société dite :  
**RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.**  
 Par représentation :  
 SIMONSON et RUSCH.

Fig. 1.

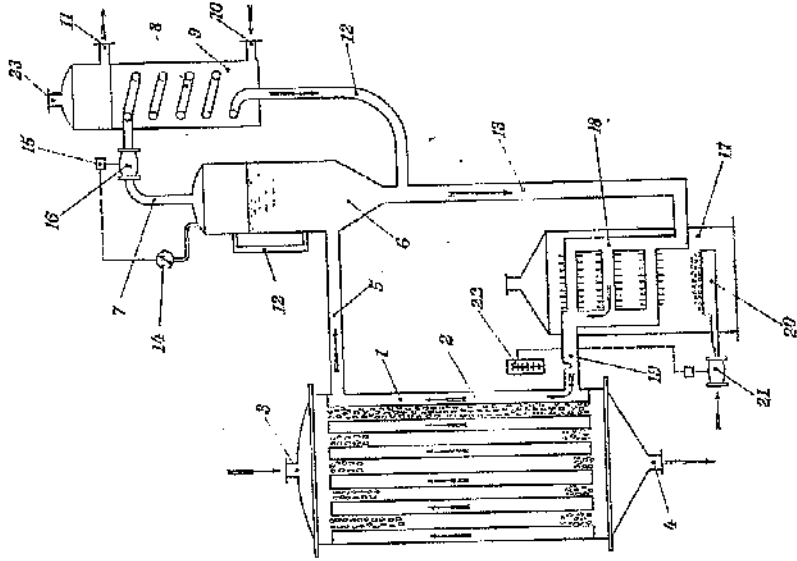


Fig. 2.

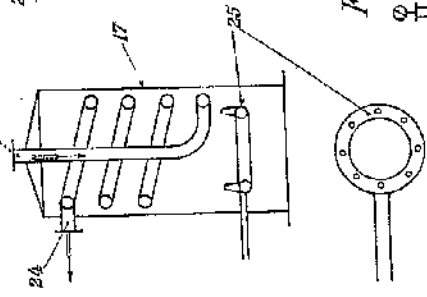


Fig. 3.

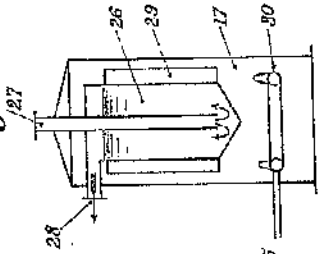


Fig. 4.

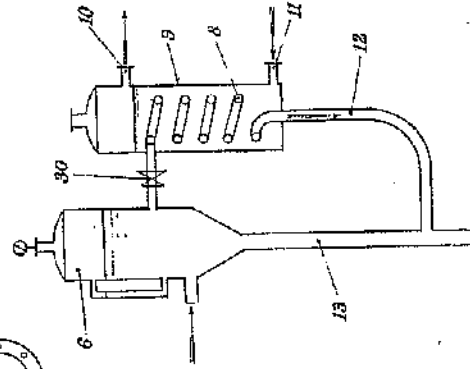


Fig. 1.

