

Procédé de méthanisation catalytique de mélanges gazeux riches en oxyde de carbone.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 23 janvier 1953, à 13<sup>h</sup> 43<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 31 mars 1954. — Publié le 30 septembre 1954.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 28 janvier 1952, au nom de la demanderesse.)

On sait que l'on peut accroître dans une large mesure par méthanisation le pouvoir calorifique de gaz techniques renfermant des quantités suffisantes d'hydrogène à côté d'oxyde de carbone. Avec des catalyseurs convenables, une plus ou moins grande partie des oxydes de carbone présents dans le gaz est ici hydrogénée à l'état de méthane par l'hydrogène.

Afin de rendre inoffensif le gaz de ville, on a ainsi transformé en méthane par exemple la totalité de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique renfermés par le gaz, et l'on atteint par là un pouvoir calorifique si élevé que les gaz méthanisés peuvent être utilisés par exemple comme bons carburants. Il est particulièrement avantageux dans cette méthanisation de décomposer totalement tous les constituants corrosifs du gaz de ville, par exemple l'oxyde d'azote, l'acide cyanhydrique, le dicyanogène, etc. Ainsi ne sont pas attaqués les récipients de stockage des gaz méthanisés, en particulier les bouteilles sous pression élevée. Les composés donnant lieu à la formation de résines sont hydrogénés au cours de la méthanisation, et ainsi les irrégularités antérieurement fréquentes, par exemple dans le réglage de la pression des bouteilles de gaz, n'apparaissent plus avec l'emploi de gaz méthanisés.

Dans beaucoup de procédés industriels de gazéification, par exemple dans la gazéification sous pression de produits carbonés par l'oxygène, on obtient des gaz riches en oxyde de carbone. La teneur en oxyde de carbone de ces mélanges gazeux est en général comprise entre 40 et 70 % en volume. La méthanisation de gaz aussi riches en oxyde de carbone conduit à des difficultés considérables surtout si on emploie des catalyseurs au nickel, car avec une teneur élevée en oxyde de carbone il se forme facilement des dépôts de carbone.

Avec des catalyseurs solides placés dans des tubes à réaction, ces dépôts de carbone provoquent une élévation importante de la résistance au passage des gaz et parfois même le bouchage des tubes à

catalyse. De grosses difficultés peuvent également se présenter avec le procédé « en phase fluide » (« fluidized »). Le dépôt de carbone a dans ce cas pour effet une agglomération indésirable du catalyseur à grain fin, conduisant à un arrêt de la formation de la couche de catalyseur en suspension dynamique. Mais dans les deux cas le carbone déposé sur le catalyseur provoque une diminution considérable de son activité et souvent même également une destruction de la texture du grain.

Pour faire disparaître ces difficultés, on a d'abord converti les gaz riches en oxyde de carbone avant leur méthanisation, puis éliminé le plus possible par un lavage ultérieur le gaz carbonique formé par la conversion. L'hydrogène produit par la conversion augmente suffisamment la pression partielle de l'hydrogène dans le gaz pour qu'on puisse réaliser sans difficulté la méthanisation dans les proportions stoechiométriques. Mais une conversion préalable des gaz à méthaniser exige des frais considérables d'installation et d'exploitation car on doit faire précéder la méthanisation proprement dite d'une conversion à 400/500°, suivie d'un refroidissement et d'un lavage pour l'élimination du gaz carbonique.

La demanderesse a trouvé que l'on pouvait effectuer une méthanisation avec conversion directe, de gaz riches en oxyde de carbone, à la pression atmosphérique, mais de préférence sous pression élevée, avec une charge élevée et une longue durée de vie du catalyseur, et en toute sûreté d'exploitation, en travaillant avec une couche en suspension tourbillonnaire de catalyseurs au nickel et en faisant passer simultanément de la vapeur d'eau à travers cette couche de catalyseur, avec le mélange gazeux à méthaniser. Les gaz doivent contenir moins de 3 parties en volume d'hydrogène, et de préférence moins d'une partie en volume, pour 1 partie en volume d'oxyde de carbone. Ils peuvent d'autre part présenter une teneur plus ou moins importante en gaz carbonique.

Selon la concentration en oxyde de carbone du gaz de départ, une plus ou moins grande partie de cet oxyde de carbone est transformée en gaz carbonique tandis que la partie restante passe par hydrogénation à l'état de méthane; dans ces conditions il n'est plus nécessaire de faire précéder la méthanisation d'une conversion spéciale. Après élimination par lavage de l'acide carbonique formé au cours de la méthanisation, même les gaz riches en oxyde de carbone fournissent avec cette façon de procéder, des mélanges gazeux d'une teneur élevée en méthane, à laquelle correspond un pouvoir calorifique élevé.

Il est essentiel dans ce mode opératoire de maintenir à des valeurs convenables la température de marche et la teneur résiduelle en hydrogène du gaz méthanisé avec conversion. Afin de garantir un travail facile, on doit maintenir dans le gaz méthanisé une teneur résiduelle en hydrogène d'environ 0,5 à 5 % en volume, et utilement de 1 à 3 % en volume. La température de marche ne doit être ni trop élevée, ni trop basse et doit se situer approximativement entre 200 et 400°, de préférence entre 250 et 350°. Des températures plus hautes présentent souvent l'inconvénient de provoquer la formation de dépôts de carbone gênants.

Avec le mode opératoire de l'invention, il ne se forme pratiquement plus aucun autre hydrocarbure en dehors du méthane. Les gaz produits peuvent donc être utilisés non seulement pour le chauffage et la locomotion, mais également dans d'autres applications nombreuses de l'industrie chimique, comme substances de départ dans lesquelles la présence d'hydrocarbures plus élevés est indésirable ou gênante.

Le mode de travail de l'invention peut être mis en œuvre de façon particulièrement avantageuse avec des catalyseurs au nickel à haute activité, que l'on prépare selon un procédé de précipitation et de réduction, et qui renferment par exemple 100 parties de nickel, 12 parties d'oxyde de magnésium et 50 parties de kieselguhr.

Pour préparer de tels catalyseurs, on porte à l'ébullition une solution des quantités nécessaires de nitrate de nickel et de nitrate de magnésium, et l'on introduit dans cette solution, le plus rapidement possible et en agitant, une solution bouillante de carbonate de soude. Après un bon mélange des deux solutions, on incorpore la quantité nécessaire de kieselguhr dont la densité apparente est avantageusement la plus faible possible et qui a été préalablement calciné à 700°. Après précipitation, on continue à agiter jusqu'à ce que le dégagement de gaz carbonique soit pratiquement terminé. On sépare ensuite le plus rapidement possible sur un filtre-pressé la masse du catalyseur de la solution. Le produit pressé est lavé par épuisement à l'eau pure jusqu'à ce qu'un litre des eaux de lavage qui s'écoulent puisse être neutralisé par moins de

50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique N/10. 80 % environ de la quantité utilisée d'oxyde de magnésium passant dans la masse du catalyseur, le reste demeurant en solution. La masse lavée est séchée et réduite de la façon habituelle.

On peut supprimer la mise en forme dans la préparation du catalyseur, car une fois séché et réduit, on le broie pour obtenir une poudre qui doit être constituée en majeure partie par des grains de 0,02 à 0,1 mm de diamètre. Une certaine partie du catalyseur peut présenter un diamètre de grain plus grand car on ne peut éviter une certaine désagrégation du grain au cours d'une durée de service assez longue.

Le mode opératoire de l'invention peut également être mis en œuvre avec des catalyseurs de méthanisation obtenus par frittage, fusion, ou par dépôt sur des supports formant squelette. Cependant, il est nécessaire avec tous les catalyseurs de maintenir une vitesse linéaire gazeuse déterminée. La pression des gaz est liée à la charge gazeuse du catalyseur.

Le procédé de l'invention peut être réalisé avec les appareils réactionnels habituels de la technique « en phase fluide » (« fluidized »). On utilise alors toujours un tube à réaction large, servant à l'admission de la couche du catalyseur en poudre maintenu en suspension par la vitesse du gaz. On utilise d'autre part un système de refroidissement généralement constitué par des tubes, destiné à l'évacuation de la chaleur réactionnelle, et un dispositif de séparation du catalyseur entraîné.

Le gaz riche en oxyde de carbone à soumettre à la méthanisation, débarrassé de l'hydrogène sulfuré et des composés organiques du soufre, est chargé d'une quantité suffisante de vapeur d'eau et introduit à la partie inférieure du récipient de réaction. La vitesse gazeuse est limitée par le fait qu'au-dessus d'une vitesse linéaire effective d'environ 20 cm/sec, on a, avec des catalyseurs obtenus par précipitation, un entraînement par le courant gazeux de la masse relativement légère du catalyseur. Sous des pressions basses, on ne peut donc travailler qu'avec une charge gazeuse relativement faible. Mais une pression plus élevée permet d'accroître considérablement cette charge gazeuse. Pour une pression de synthèse de 15 kg/cm<sup>2</sup>, on a pu faire débiter par exemple 4 000 à 5 000 litres de gaz à l'heure par litre de catalyseur. Par charge gazeuse, par exemple par heure et par litre de catalyseur, on doit comprendre aussi bien la quantité de gaz à méthaniser avec conversion qu'également la quantité de vapeur d'eau nécessaire, c'est-à-dire l'ensemble des éléments gazeux que l'on envoie.

Les quantités de vapeur d'eau nécessaires à la méthanisation avec conversion dépendent plus ou moins de la teneur en oxyde de carbone du gaz à traiter. Il suffit théoriquement d'une molécule

d'eau pour transformer une molécule d'oxyde de carbone en gaz carbonique et hydrogène. L'oxyde de carbone présent dans le gaz ne devant être que partiellement transformé en méthane, une fraction seulement de cette quantité d'eau devrait théoriquement suffire, en particulier du fait que la réaction de méthanisation fournit également de l'eau. En pratique cependant une molécule de l'oxyde de carbone présent dans le mélange gazeux exige de 1 à 4, utilement de 2 à 3 molécules d'eau, que l'on introduit sous forme de vapeur d'eau.

La température de réaction dépend dans une certaine mesure de la pression et de la composition du gaz ainsi que de la charge du catalyseur. Pour une charge de par exemple 100 litres de gaz par heure et par litre de catalyseur, on peut sous une pression de 4 kg/cm<sup>2</sup> avoir déjà une méthanisation satisfaisante par exemple aux environs de 230°. Avec une pression plus élevée, il est nécessaire d'accroître la charge du catalyseur afin de maintenir la vitesse gazeuse effective, qui diminue par suite de l'augmentation de la pression, à une valeur suffisante pour que le catalyseur demeure en suspension dans le courant gazeux. À une élévation de la charge, il doit naturellement correspondre aussi une élévation de la température de réaction enfin de maintenir à sa valeur le taux de transformation. Des gaz à forte teneur en oxyde de carbone (par exemple à 70 % de CO) nécessitent des températures de réaction plus élevées que des gaz à faible teneur en oxyde de carbone (par exemple à 40 % de CO).

À sa sortie de l'appareil à réaction, le mélange gazeux méthanisé passe par exemple dans un séparateur centrifuge ou dans tout autre appareil approprié, dans lequel la poussière de catalyseur entraînée est séparée du courant gazeux; cette poussière séparée retombe par un tube dans le compartiment réactionnel.

Après le séparateur de poussière le gaz traverse un échangeur de chaleur puis un réfrigérant, où se condensent l'excès de vapeur et l'eau de la réaction. Il est finalement débarrassé du gaz carbonique qu'il contient, de façon connue, dans une installation de lavage appropriée, par exemple par lavage à l'eau sous pression, et l'on dispose alors d'un gaz très riche en méthane pour les applications les plus diverses.

Après épuisement de son activité, le catalyseur ayant servi à la méthanisation selon l'invention peut être utilisé de façon particulièrement avantageuse pour la purification des gaz de départ par élimination des composés sulfurés organiques. Dans ce but on oxyde par des gaz contenant de l'oxygène, utilement par l'air, le catalyseur de méthanisation usé, puis on le traite par des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré. Ce dernier traitement peut être entrepris par exemple avec du gaz de coke non purifié.

Par l'action des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, l'oxyde de nickel du catalyseur passe à l'état de sulfure de nickel.

Le catalyseur de méthanisation usé, oxydé et sulfuré, est employé de même, selon le procédé « en phase fluide » (« fluidized »), pour transformer en hydrogène sulfuré le soufre organique présent dans le mélange gazeux. Cette transformation exige des températures d'environ 400 à 550°, ici aussi la charge gazeuse du catalyseur dépend de la pression des gaz, afin que la vitesse en courant soit toujours suffisante pour maintenir le catalyseur en suspension. Avec des charges gazeuses très élevées et des pressions élevées correspondantes, il est recommandé de brancher l'un derrière l'autre deux appareils à décomposition entre lesquels on intercale une masse de purification pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré, afin de transformer le plus complètement possible le soufre organique en hydrogène sulfuré.

Il est essentiel dans cette façon de procéder que même avec des gaz riches en oxyde de carbone les composés organiques du soufre puissent être hydrogénés en hydrogène sulfuré sans addition de vapeur d'eau, car malgré la forte concentration en oxyde de carbone il ne se forme alors aucun dépôt de carbone sur le catalyseur d'hydrogénation. Cela est extrêmement important si l'on élimine, par exemple à l'aide de masses d'oxyde de fer, l'hydrogène sulfuré formé par hydrogénation, du fait que le gaz doit alors être refroidi à la température ordinaire. Si dans ce cas l'on devait au préalable admettre de la vapeur d'eau, il faudrait la condenser entièrement avant de faire passer le gaz sur la masse d'oxyde de fer et cela conduirait à une augmentation considérable du coût du procédé, la méthanisation nécessitant par elle-même une addition de vapeur d'eau. Le procédé de l'invention demande une addition de vapeur d'eau seulement avant la méthanisation.

On peut encore éliminer de n'importe quelle autre façon du mélange gazeux l'hydrogène sulfuré formé par hydrogénation des composés organiques du soufre présents dans le gaz; on peut se servir par exemple dans ce but de masses à base de chaux en présence d'un peu d'oxygène, ces masses travaillant entre 100 et 500°. On a donc ici l'avantage de ne pas avoir à refroidir comme avant les gaz à la température ordinaire pour la séparation de l'hydrogène sulfuré, et l'on peut supprimer le dispositif de refroidissement, nécessaire jusqu'alors avant l'élimination de l'hydrogène sulfuré, ainsi que le réchauffage du gaz avant méthanisation.

On peut par d'autres procédés connus remplacer l'hydrogénation pour débarrasser de leurs composés sulfurés organiques les gaz à méthaniser selon l'invention. On peut par exemple utiliser des masses d'oxyde de fer contenant des alcalis et travaillant entre 150 et 250°, ou encore des solvants des

composés organiques du soufre. Le procédé de purification à employer dépend dans une certaine mesure des sortes de gaz à purifier et de leur mode d'obtention, ainsi que de la nature des impuretés qu'ils renferment.

*Exemple.* — On fait d'abord passer sur une masse de purification essentiellement constituée par de l'oxyde de fer, pour en éliminer l'hydrogène sulfuré, un gaz de composition suivante (en % en volume) :

40 % H<sub>2</sub>, 45 % CO, 4,7 % N<sub>2</sub>, 4 % CO<sub>2</sub>, 0,0 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et 0,0 % O<sub>2</sub>.

Pour éliminer les composés sulfurés organiques, le gaz passe ensuite à 200° sur une masse d'oxyde de fer alcalinisée puis à travers un filtre à charbon actif. Le gaz purifié est alors envoyé, sous une pression de 10 kg/cm<sup>2</sup>, sur un catalyseur au nickel préparé comme il a été indiqué précédemment. Ce catalyseur, formé à une grosseur de grain de 0,05 à 0,25 mm, présente un degré de réduction de 80.

Le four à catalyse (four à méthanisation) est constitué par un tube de 56 mm de diamètre intérieur dans l'axe duquel est disposé un autre tube de 12 mm de diamètre intérieur. Le catalyseur de méthanisation au nickel se trouve dans l'espace circulaire subsistant entre les deux tubes, et le tube central est parcouru par de la vapeur d'eau à haute pression, servant à l'évacuation de la chaleur réactionnelle.

Dans le four de méthanisation formé par les deux tubes on fait passer à l'heure 1 500 litres (conditions normales) de gaz par litre de catalyseur. La vitesse linéaire effective du gaz est d'environ 4 m/sec et la température de réaction d'environ 430°. Pendant la traversée du gaz, le catalyseur forme une couche en suspension tourbillonnaire. On admet sous forme de vapeur 1,5 mol. d'eau par mol. d'oxyde de carbone.

Le gaz quittant le four de méthanisation possède la composition moyenne suivante (en % en volume) :

47 % CO<sub>2</sub>, 43,8 % CH<sub>4</sub>, 6,2 % N<sub>2</sub>, 2,5 % H<sub>2</sub>, 0,5 % CO.

Dans un essai conduit parallèlement, on désulfure les gaz à l'aide de chaux au lieu de masses d'oxyde de fer. Le catalyseur de désulfuration est constitué par de la chaux vive (CaO) mise sous forme de pâte avec un peu d'eau, formée dans une presse à cordes et séchée entre 100 et 200°. Après broyage et tamisage, les dimensions des grains sont comprises entre 2 et 4 mm; on remplit avec ces grains un tube vertical de 60 mm de diamètre intérieur, dans lequel on fait passer, pour réaliser la désulfuration, 500 litres de gaz à l'heure par litre de chaux.

Une purification à chaud, réalisée à 450° avec ce catalyseur, et avec addition d'un peu d'air servant d'oxydant pour l'hydrogène sulfuré, fournit un gaz ne renfermant que 0,3 g de soufre pour 100 m<sup>3</sup>.

Ce gaz peut être méthanisé avec le même succès qu'un gaz débarrassé de son soufre sur des masses d'oxyde de fer.

#### RÉSUMÉ

La présente invention concerne un procédé de méthanisation catalytique de mélanges gazeux riches en oxyde de carbone, renfermant éventuellement de plus ou moins grandes quantités de gaz carbonique, et pour une partie en volume d'oxyde de carbone, moins de trois parties en volume d'hydrogène, de préférence moins d'une partie en volume d'hydrogène, en présence d'une couche en suspension tourbillonnaire de catalyseurs au nickel, caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaison :

1° On fait passer simultanément de la vapeur d'eau avec le gaz à méthaniser à travers la couche de catalyseur;

2° On emploie des catalyseurs contenant du nickel et de l'oxyde de magnésium, et préparés de la façon suivante à partir d'une solution de nickel et de magnésium : on introduit la solution de sels métalliques dans une solution bouillante de carbonate alcalin, par exemple de carbonate de soude, dans un rapport tel que le pH de la solution obtenue après précipitation soit compris entre 8 et 11, et de préférence égal à 9; la précipitation achevée, on ajoute pour 100 parties de nickel, de 30 à 100 parties, de préférence de 50 à 60 parties de kieselguhr ou d'un support analogue, on continue à agiter jusqu'à ce que l'acide carbonique se soit dégagé et on lave la masse précipitée par épuisement à l'eau jusqu'à ce que l'on puisse neutraliser 100 cm<sup>3</sup> des eaux de lavage qui s'écoulent avec moins de 10 cm<sup>3</sup>, et de préférence avec de 4 à 6 cm<sup>3</sup>, d'une solution N/10 d'acide chlorhydrique;

3° Les catalyseurs précipités sont utilisés à l'état réduit sous forme de grains d'un diamètre approximativement compris entre 0,01 et 0,2 mm;

4° Pour maintenir la couche de catalyseur en suspension tourbillonnaire, on règle sous la pression atmosphérique la vitesse linéaire des gaz à 20 cm/sec, ces gaz étant constitués par le gaz à méthaniser et la vapeur d'eau ajoutée;

5° Pour maintenir la couche de catalyseur en suspension tourbillonnaire lorsqu'on accroît la pression réactionnelle, on augmente la charge du catalyseur en gaz à méthaniser et en vapeur d'eau ajoutée;

6° Pour arriver à une transformation d'oxyde de carbone aussi complète que possible avec une charge croissante du catalyseur, on procède à une élévation correspondante de la température réactionnelle;

7° Le catalyseur de méthanisation usé par épuisement de son activité, après avoir été soumis à une oxydation par des gaz contenant de l'oxygène, de

préférence par l'air, puis à un traitement par des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, est utilisé à la transformation catalytique en hydrogène sulfuré selon le procédé « en phase fluide » (« fluidized »), des composés sulfurés organiques contenus dans le gaz de départ;

8° L'extraction de l'hydrogène sulfuré produit par hydrogénation des composés organiques du soufre est réalisée, avec mélange de petites quantités

d'oxygène, à l'aide d'oxydes et/ou d'hydroxydes et/ou de carbonates alcalino-terreux, en particulier à l'aide d'une masse renfermant de l'hydrate de chaux entre 100 et 500°, de préférence entre 300 et 450°.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD et G. HOCSSARD.