

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 849.527

304

Procédé pour préparer des mélanges gazeux destinés à subir une opération catalytique.

Société dite : CARBO-NORIT-UNION VERWALTUNGS-GESELLSCHAFT m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 21 janvier 1939, à 13^h 56^m, à Paris.

Délivré le 21 août 1939. — Publié le 25 novembre 1939.

(2 demandes de brevet et de brevet additionnel déposées en Allemagne : brevet, le 23 mars 1938; brevet additionnel, le 5 décembre 1938. — Déclaration du déposant.)

Lorsqu'on effectue des opérations catalytiques comme par exemple dans la synthèse de l'ammoniaque, la synthèse du méthanol, la synthèse de l'essence suivant
5 Fischer-Tropsch et d'autres réactions catalytiques reposant sur l'hydrogénation d'oxydes du carbone avec ou sans application de pression, il importe de mettre en œuvre des gaz aussi purs que possible, faute de
10 quoi on doit s'attendre à une consommation de catalyseur élevée fort peu économique.

Pour la synthèse de l'ammoniaque on se sert de mélanges gazeux composés d'azote
15 et d'hydrogène. Au surplus, on soumet au traitement catalytique par les synthèses en question, dans la plupart des cas, des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ou d'anhydride carbonique et d'hydrogène, ou d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'hydrogène. A part
20 les constituants susénoncés qui participent à la réaction, il existe ensuite dans les gaz ou les mélanges gazeux des substances gazeuses, comme par exemple le méthane et autres, qui ne participent pas à la réaction et qui sont présents dans les gaz à des doses plus ou moins considérables.

Pour la production des gaz destinés à la réaction synthétique on utilise principale- 30 ment le procédé du gaz à l'eau dans ses multiples variantes connues. Mais on a souvent recours aussi pour la réaction catalytique, du moins en partie, à des gaz de cokerie, des gaz de distillation à basse tem- 35 pérature, au gaz naturel, etc. Ces gaz sont ordinairement très fortement chargés de méthane et c'est pourquoi dans la plupart des cas il est nécessaire de faire procéder leur emploi dans la synthèse d'un dédou- 40 blement du méthane par chauffage à une température de 1.300 à 1.500° C. A cet effet et suivant un procédé connu on fait passer par exemple du gaz de cokerie en même temps que de la vapeur d'eau dans le lit, 45 chauffé par soufflage, d'un générateur de gaz à l'eau. Mais souvent aussi on transforme par réaction catalytique le méthane présent dans les gaz, en faisant passer ceux-ci avec de la vapeur d'eau et à une tempé- 50 rature élevée par exemple de 700 à 900° C. sur des catalyseurs, par exemple des catalyseurs au nickel, et faisant réagir le méthane dans le sens de l'équation : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$. Au cas où il existe de 55 l'anhydride carbonique dans le gaz la réac-

Prix du fascicule : 10 francs.

tion se déroule en partie suivant l'équation :
 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$.

Avant d'utiliser dans l'opération de synthèse les gaz ou mélanges gazeux qui y sont destinés on les fait passer, afin de les épurer, par des appareils dans lesquels sont soustraits les composés inorganiques, dans la mesure où il en existe, et les composés organiques du soufre. Grâce à une conduite appropriée de l'opération, lors de la production des gaz, on maintient dans la mesure du possible à l'écart de l'installation d'épuration d'autres substances présentes dans les gaz susceptibles de détériorer les catalyseurs, comme par exemple les hydrocarbures qui tendent à se polymériser. Pour l'élimination des composés inorganiques du soufre, on emploie généralement le procédé d'épuration à sec agissant au moyen de limonite. Mais on peut également employer d'autres procédés d'épuration à sec et même dans des cas spéciaux des procédés de lavage, par exemple le procédé à l'« Alcacite », le procédé « Thylox » ou des combinaisons de ces procédés.

Pour l'élimination de composés organiques du soufre, on se sert principalement de procédés catalytiques suivant lesquels on fait passer les gaz à des températures élevées sur des agents agissant catalytiquement, par exemple sur du charbon actif alcalinisé chaud, sur du chromate de plomb chauffé ou, d'une façon particulièrement avantageuse, sur des compositions à base d'hydroxyde de fer alcalinisées et fortement chauffées. Dans ce dernier cas le traitement s'effectue dans des récipients cylindriques contenant en couche de 1 à 2 m. de hauteur des compositions granulées à base d'hydroxydes de fer imprégnées au moyen d'environ 30 à 40 % de carbonate de sodium et à travers lesquels on fait passer les gaz à des températures élevées. Suivant la façon dont agit la composition de fine épuration le traitement des gaz a lieu à des températures de 200 à 400° C. On renouvelle la composition de fine épuration généralement après qu'elle s'est chargée de 6 à 8 % de soufre.

Or la pratique a révélé que les procédés de fine épuration à chaud connus n'éliminent pas les composés organiques du soufre

dans une mesure suffisante pour assurer aux catalyseurs dans les appareils de catalyse montés à la suite une durée d'activité prolongée, par exemple s'étendant sur plusieurs mois. Ces appareils catalytiques montés à la suite, ainsi qu'il a été indiqué au début, comprennent non seulement les installations pour la production synthétique de carburants ou autres mais aussi celles dans lesquelles on effectue la transformation du méthane décrite ci-dessus, dans la mesure où les gaz renferment du méthane. C'est précisément dans les installations de transformation, par exemple pour convertir des gaz de distillation de combustibles en gaz bruts pour synthèses que des gaz insuffisamment épurés au préalable ont une action particulièrement nuisible, parce que le catalyseur généralement constitué par du nickel se trouve empoisonné par le soufre organique et le cas échéant même fortement endommagé par les hydrocarbures résinogènes présents dans les gaz. De tels hydrocarbures résinogènes existent encore dans une mesure considérable dans le gaz de cokerie après débencolage par le procédé à l'huile de lavage. Non seulement ces résinogènes ont une action nuisible dans les installations de synthèse ou de transformation d'avant mais ils abrègent considérablement l'existence de la composition de fine épuration à chaud que les gaz doivent traverser dans leur préparation pour l'opération de synthèse. C'est ainsi par exemple qu'en présence de résinogènes le pouvoir absorbant de l'hydroxyde de fer alcalinisé pour le soufre n'est que de 4 à 6 % du poids de la composition. En présence de ces résinogènes il se produit une résinification de la surface active de la composition de fine épuration qui se trouve en quelque sorte laquée par ces résinogènes, de sorte que la transformation chimique ne cesse de diminuer.

Cela dit, la présente invention réside en ce que les gaz destinés à la réaction synthétique ou à la transformation sont traités, afin d'en éliminer les composés organiques du soufre et le cas échéant les corps aptes à former des résines ou résinogènes, tout d'abord au moyen de charbon actif et ensuite seulement dans une installation

de fine épuration à chaud à des températures supérieures à 100° C., avantageusement supérieures à 200° C. Si les gaz renferment également de l'hydrogène sulfuré il y a intérêt, avant leur traitement par le charbon actif, à les soumettre en outre à une épuration d'hydrogène sulfuré. Le traitement par le charbon actif s'effectue à peu près à la température normale et on le conduit utilement de façon telle que les composés du soufre qui bouillent aux températures supérieures à 50° C., par exemple le thiophène et autres composés cycliques du soufre, ainsi que les résinogènes soient principalement retenus.

Il s'est révélé que grâce au traitement par le charbon actif suivi d'une fine épuration à chaud suivant l'invention les composés organiques du soufre sont éliminés de façon pratiquement complète des gaz et que désormais on peut effectuer la fine épuration à chaud à une température inférieure d'environ 50° C. comparativement à l'opération ne comportant pas de traitement préalable par le charbon actif. L'existence des compositions, en particulier lorsqu'on a employé des compositions alcalinisées à base d'hydroxydes de fer, a été prolongée presque au double. Toutefois, c'est dans ses répercussions sur les compositions catalytiques des installations de catalyse proprement dites, par exemple des installations pour la transformation du méthane, l'hydrogénation de l'oxyde de carbone, la synthèse du méthanol, etc., que s'est manifesté le principal avantage de l'invention. C'est ainsi qu'on a constaté par exemple que l'existence des compositions catalytiques dans le cas de la synthèse de l'essence suivant Fischer-Tropsch était prolongé de 100 % en même temps que le rendement était amélioré. Le bénéfice à retirer de l'application de l'invention est plusieurs fois supérieur à la dépense à laquelle entraîne le traitement par le charbon actif. Dans bien des cas les frais du traitement par le charbon actif sont déjà couverts par la récupération du benzol résiduel et des résinogènes présents à des doses de 0,5 à 2 gr. par mètre cube dans la plupart des gaz bruts pour synthèses tirés de combustibles bitumineux.

Un autre avantage de l'invention réside en ce que, grâce aux conditions opératoires plus modérées sous lesquelles il est désormais possible de faire fonctionner l'installation de fine épuration, la malencontreuse formation nouvelle de résinogènes dans la composition de fine épuration ne se manifeste pas. Cela supprime une source d'incidents qui est très désagréable dans la majorité des opérations de synthèse.

La présente invention permet de réduire sensiblement les dimensions de l'installation de fine épuration à chaud. Normalement, on fait passer les gaz dans l'installation de fine épuration à chaud à raison d'un temps de séjour de 25 secondes. Par ce temps de séjour il faut entendre celui qu'à la température de 0° C. une particule de gaz mettrait pour traverser l'enceinte de catalyse si elle était libre de composition catalytique. Par exemple, pour une enceinte de catalyse ayant 1 m² de section et une hauteur d'entassement de 2 m., le temps de séjour est de 25 secondes sous une pression de 1 atm. et de 250 secondes sous une pression de 10 atm. pour un débit de gaz de 28 m³ mesurés dans les conditions normales. L'invention permet de maintenir sensiblement plus faible la durée du séjour des gaz dans l'installation de fine épuration à chaud, par exemple à une valeur de 5 à 8 ou 15 secondes. Si la fine épuration à chaud s'effectue sous pression élevée, il y aura intérêt à ce que, pour une pression supposée de p atm., la durée du séjour des gaz dans l'appareil soit maintenue inférieure à $20 \sqrt{p}$ sec. A condition que pour la vitesse du gaz on demeure au-dessous du temps calculé par la formule ci-dessus on peut à coup sûr empêcher que des résinogènes se reforment dans la composition de fine épuration.

De manière connue on purge à la vapeur, dessèche et refroidit le charbon actif qui s'est chargé en service de composés du soufre et de résinogènes, ce qui permet de le régénérer de nombreuses fois par ce moyen connu ou par d'autres mesures favorisant la désorption. Le traitement des gaz par le charbon actif peut s'effectuer sous la pression normale. Mais il y a également avantage en bien des cas à ce que

le traitement s'effectue sous pression élevée. Lorsque les gaz se trouvent déjà sous pression le traitement par le charbon s'effectuera utilement sous la pression du gaz.

5 Afin de rendre encore plus économique le traitement suivant l'invention on peut tirer encore parti à d'autres fins l'installation de traitement par le charbon actif. C'est ainsi par exemple que, le charbon
10 actif étant complètement chargé des impuretés, on peut encore y faire passer, afin de le charger davantage encore de ses substances, les gaz résiduels ou de ceux provenant de la synthèse et contenant de l'essence
15 ou, suivant le cas, de l'alcool. Les impuretés adsorbées dans le charbon actif se trouvent ainsi éliminées dans une large mesure par les fractions, plus facilement adsorbables, d'essence ou bien d'alcool présentes dans
20 les gaz résiduels de la synthèse, si bien que parfois un charbon actif utilisé pour l'épuration préalable de gaz est encore capable d'éliminer du gaz résiduel tout autant d'essence qu'un charbon actif nouvelle-
25 ment régénéré et encore non chargé. Il s'ensuit que si l'on ne purge pas la vapeur le charbon actif qu'après qu'on a effectué un traitement complémentaire de gaz résiduels de synthèse, et par conséquent une
30 surcharge d'essence, alcool ou autre à la suite de l'action épurative préalable de ce même charbon, ladite épuration préalable des gaz bruts à usage de synthèse au moyen de charbon actif peut s'effectuer sans qu'il
35 s'ensuive de dépenses supplémentaires appréciables, car en ce cas l'épuration préparatoire des gaz bruts destinés à la synthèse peut être assurée par l'installation pour la récupération des produits à partir de ces
40 gaz résiduels de synthèse.

On obtient encore un avantage supplémentaire du fait que lorsqu'on purge par la vapeur de charbon actif traité par les
45 gaz résiduels de synthèse l'essence mise en liberté au commencement de l'opération se condense dans les couches encore froides du charbon actif et arrose ainsi le charbon du haut en bas. Il se produit ainsi un effet d'épuisement en ce que l'essence qui s'in-
50 filtre à travers le charbon dissout le soufre élémentaire et celles des résines qui se sont déposées dans le charbon lors du traitement

préalable des gaz bruts destinés à la synthèse et qu'il n'est pas possible d'éliminer par simple purge à la vapeur. Il en résulte
55 une prolongation de l'existence du charbon actif.

Exemple 1. — Épurer de manière connue de son hydrogène sulfuré, en le faisant passer sur des compositions à base de limonite, un mélange gazeux produit par gazé-
60 fication de charbon maigre dans des générateurs de construction connue et composé de 28 % de CO, 56 % d'hydrogène et 15 % de constituants inertes (N_2 , CO_2 , OH_4).
65 À la suite de l'élimination de l' H_2S le gaz ne renferme plus, à part les résinogènes décelables par une coloration brune lors de l'introduction dans un mélange de
70 3 cmc. d'une solution aqueuse à 30 % de formaldéhyde et de 100 cmc. d'acide sulfurique concentré, que 0,1 gr. d'hydrogène sulfuré et 15 gr. de soufre organique pour 100 mc. Faire passer ce gaz à la température
75 ordinaire dans une installation fonctionnant au charbon actif et où sont éliminés les résinogènes quantitativement et le soufre organique dans une mesure telle que le thiophène est intégralement retenu. Faire
80 ensuite passer les gaz, à une température d'environ 200° C., sur des compositions fortement alcalinisées et granulées à base d'oxyde de fer constituées par de la composition «Lanta» à 40 % de carbonate de
85 sodium. La température pour ce traitement dépend en particulier de l'âge de la composition. Au sortir de l'installation de fine épuration le gaz ne contient absolument pas de résinogènes nouvellement formés. Il n'est plus possible de déterminer à coup
90 sûr la présence de soufre organique. La teneur en soufre est indubitablement inférieure à 0,1 gr. par 100 m³. Si l'on fait passer directement le gaz finement épuré à chaud dans un four catalytique pour la
95 synthèse de l'essence suivant Fischer-Tropsch la composition épurante peut absorber avant épuisement 12 % de soufre, c'est-à-dire presque deux fois la quantité normale. L'existence de la composition
100 catalytique dans le four de catalyse affecté à la synthèse de l'essence, qui n'est normalement que de trois mois, est portée à six mois. En même temps le rendement moyen

en essence, huile et paraffine est porté de 115 à 122 gr. par mètre cube de gaz primitif exempt de constituants inertes.

Exemple 2. — Ayant éliminé l'hydrogène sulfuré de la même manière que suivant l'exemple 1 d'un gaz de cokerie renfermant des résinigènes, le faire passer par une installation fonctionnant au charbon actif où sont éliminés le benzol, le gasoil, le thiophène et les résinigènes. Faire passer ensuite le gaz dans l'installation de fine épuration suivant l'exemple 1. Comme au sortir de celle-ci la composition désirée pour la synthèse n'est encore pas atteinte, faire passer le gaz en même temps que de la vapeur d'eau à une température d'environ 700° C. sur des catalyseurs au nickel afin de convertir le méthane. Ayant refroidi le gaz de conversion dans des échangeurs de chaleur et corrigé sa composition par adjonction de gaz à l'eau finement épuré suivant l'exemple 1, l'amener à l'installation de synthèse. Sans le procédé suivant l'invention il n'aurait absolument pas été possible de réaliser une épuration suffisante du gaz de cokerie à forte teneur en résinigènes. On n'aurait pas pu non plus utiliser la conversion, extrêmement économique mais très sensible aux gaz contenant du soufre, au moyen d'un catalyseur au nickel, et il aurait fallu recourir à de coûteuses opérations de dédoublement pyrogéné pour transformer en oxyde de carbone et hydrogène le méthane présent dans le gaz de cokerie.

RÉSUMÉ :

1° Procédé pour préparer des mélanges gazeux destinés à subir une opération catalytique, par exemple en vue de la production synthétique de carburants, de la transformation du méthane présent dans des gaz, etc., consistant à soumettre les gaz, afin d'en éliminer les composés organiques du soufre et les résinigènes qu'ils peuvent contenir, le cas échéant après élimination préalable de l'hydrogène sulfuré, tout d'abord à un traitement à la température ordinaire au moyen de charbon actif puis de manière connue en soi à une fine épuration à chaud à des températures supérieures à 100° C., avantageusement supérieures à 200° C., par exemple en les faisant passer

sur des substances chauffées agissant catalytiquement ;

2° Afin de finement épurer les gaz à la suite du traitement par le charbon actif on les fait passer sur des compositions fortement chauffées à base d'oxydes ou d'hydroxydes de fer fortement alcalinisés ;

3° On pousse le fonctionnement de l'installation à charbon actif jusqu'à ce que passent suivant le cas les composés organiques du soufre qui bouillent aux températures supérieures à 50° C. ou les résinigènes éventuellement présents dans les gaz, après quoi on en détourne le courant de gaz et on traite ces derniers au moyen d'un agent adsorbant neuf ou régénéré entre temps ;

4° Dans l'installation pour l'épuration à chaud des gaz qui fait suite au charbon actif on règle la vitesse de passage des gaz de manière que le séjour de ceux-ci dans l'installation soit inférieur à 25 secondes, utilement de 5 à 8 ou 15 secondes ;

5° L'épuration à chaud des gaz s'effectue sous pression élevée, l'opération étant conduite de façon telle que, pour une pression supposée de p atm., le temps de séjour des gaz dans l'installation d'épuration soit inférieur à $20\sqrt{p}$ sec. ;

6° Avant de régénérer le charbon chargé de composés organiques du soufre bouillant aux températures supérieures à 50° C. ou d'hydrocarbures résinigènes on en tire encore parti pour éliminer les carburants des gaz résiduels de synthèse, c'est-à-dire des gaz qui proviennent de la réaction catalytique qui fait suite au traitement épuratif ;

7° L'application du procédé ci-dessus défini à la préparation de gaz naturels et de gaz de distillation de combustibles tels que gaz de cokerie, gaz de distillation à basse température, etc., en vue de la transformation du méthane en oxydes du carbone et hydrogène et de leur réaction synthétique ultérieure par l'un des procédés de synthèse connus ;

8° A titre de produits industriels nouveaux, les mélanges gazeux préparés par le procédé ci-dessus défini.

Société dite : CARBO-NORIT-UNION
VERWALTUNGS-GESELLSCHAFT m. b. H.

Par procuration :
BLÉRY.