

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 863.521



Procédé de fabrication de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone prêts pour la synthèse d'essence.

Société dite : GESELLSCHAFT FÜR LINDE'S EISMASCHINEN A. G. résidant en Allemagne.

Demandé le 21 août 1939, à 13^h 20^m, à Paris.

Délivré le 2 janvier 1941. — Publié le 3 avril 1941.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 22 août 1938. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a pour objet un procédé pour la purification de mélanges gazeux, qui doivent servir, à l'état extrêmement pur, à des opérations catalytiques, par exemple à la synthèse d'essence d'après Fischer-Tropsch, et en particulier pour la désulfuration de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone ou d'hydrogène et d'azote.

Il a déjà été proposé, en vue d'améliorer le pouvoir calorifique d'un gaz de gueulard de haut-fourneau, de réduire sa teneur en anhydride carbonique, en le refroidissant dans des accumulateurs de froid à inversion périodique, en vaporisant les produits de condensation se séparant ainsi, après l'inversion des accumulateurs, au moyen d'un gaz auxiliaire, et en les enlevant à nouveau de l'accumulateur. Comme la production de la basse température coûte, comme il est connu, d'autant plus d'énergie que le froid doit pouvoir être utilisé à plus basse température, on se contentait de refroidir le gaz jusqu'à un degré tel que la teneur en anhydride carbonique, restant dans le gaz purifié, ne gênât plus l'utilisation du gaz. Si, par exemple, du gaz de gueulard purifié doit être utilisé pour le chauffage ou si l'on doit utiliser des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène pour des synthèses, par exemple

pour la synthèse d'essence, il est tout à fait suffisant de libérer d'anhydride carbonique le gaz jusqu'à une teneur finale de 1-2 % de CO², et par suite, il a, dans le mode opératoire connu, été envisagé une température de -125° C. comme température la plus basse. Ce mode opératoire n'a pratiquement pas trouvé d'application, parce que ni l'amélioration du pouvoir calorifique d'un gaz de gueulard, ni la séparation d'anhydride carbonique à partir de gaz, destinés à la synthèse d'essence, ne payaient pas les frais. Dans des installations pour la synthèse d'essence, dans lesquelles le gaz brut contient des proportions importantes en anhydride carbonique, par exemple 10-20 % de CO², on a jusqu'ici toujours préféré — étant donné que l'élimination d'anhydride carbonique d'une manière quelconque est trop coûteuse — laisser l'anhydride carbonique dans le gaz, bien qu'on dût alors utiliser un plus grand espace de contact et bien que le gaz résiduaire de la synthèse de l'essence devint à peu près inutilisable en raison de sa teneur élevée en anhydride carbonique, de 45-55 %.

Le procédé suivant l'invention est destiné à éliminer l'anhydride carbonique à partir de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone ou de mélanges gazeux analogues riches

Prix du fascicule : 10 francs.

en hydrogène, qui doivent être utilisés pour des synthèses. Ce procédé utilise le mode opératoire mentionné au début de la présente description, consistant à refroidir le gaz, qui doit être débarrassé d'anhydride carbonique, dans des accumulateurs de froid à inversion périodique, et à vaporiser et enlever, au moyen d'un gaz auxiliaire, l'anhydride carbonique qui s'est déposé. Mais, contrairement au mode opératoire connu, le gaz est refroidi jusqu'à la température la plus basse possible, c'est-à-dire jusqu'au point de rosée de l'un de ses constituants principaux, par exemple de l'oxyde de carbone ou de l'azote, de sorte que la teneur du gaz purifié en anhydride carbonique est située à plusieurs puissances dix plus bas qu'il n'est nécessaire en soi-même pour la synthèse et qu'elle atteint pratiquement une valeur nulle. La valeur optimum au point de vue économique, mentionnée au début de la présente description, de la température de refroidissement, qu'on recherchait jusqu'ici à une température d'environ -115 à -125° C., correspondait à une teneur en anhydride carbonique de 1-2 % dans le gaz purifié, est ainsi volontairement abandonnée, et on a recouru à une consommation plus grande d'énergie. Mais on a par contre obtenu, par ce nouveau mode opératoire, que toutes les impuretés, gênantes pour la synthèse, du gaz destiné à la synthèse, notamment des hydrocarbures supérieurs éventuellement existants, des carbonyles, des oxydes d'azote, des combinaisons sulfurées de tout genre y compris des combinaisons du soufre organique, sont éliminées, en une seule opération, directement du gaz brut, et qu'elles sont séparées en toute sûreté du mélange gazeux, de sorte que ce dernier devient exempt de toutes impuretés qui nuisent à l'efficacité du catalyseur. Par exemple, le gaz purifié contient moins de 0,2 gr. de soufre dans 100 m³. Pour une purification aussi complète du gaz destiné à la synthèse, l'accroissement dans la consommation d'énergie par rapport au mode opératoire connu n'entre pas du tout en ligne de compte, étant donné que, comme il sera montré par la suite, il est possible, par quelques autres mesures suivant l'invention, de réduire à une faible fraction l'énergie consommée jus-

qu'ici pour l'élimination de l'anhydride carbonique.

L'application du nouveau procédé supprime la nécessité d'éliminer, dans des appareils et par des mesures opératoires distinctes, les impuretés de gaz nuisibles pour la catalyse, principalement l'hydrogène sulfuré et le soufre organique, alors qu'on devrait jusqu'ici utiliser des systèmes d'épurateurs à sec pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré et des procédés par contact pour l'élimination du soufre organique. D'après le nouveau procédé, les frais pour l'élimination de l'anhydride carbonique et pour la purification poussée du gaz sont, malgré une purification plus complète du gaz, plus bas que ne l'étaient jusqu'ici les frais pour la désulfuration seule du gaz, et, de même, les frais d'installation sont plus faibles que les frais d'installation pour un système de désulfuration de la même production. L'élimination de l'anhydride carbonique à partir du gaz a lieu pratiquement sans frais. On obtient ainsi un gaz résiduaire de la synthèse, très pauvre en anhydride carbonique, dont la transformation en gaz de synthèse ne rencontre plus de difficultés dues à une teneur élevée en CO².

Le procédé est expliqué ci-après de façon détaillée en quelques exemples de réalisation.

La fig. 1 représente schématiquement quatre paires d'accumulateurs de froid A₁, A₂; B₁, B₂; C₁, C₂ et D₁, D₂, qui servent à la purification de 50.000 m³ d'un mélange, à 10 atmosphères, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, chargé de combinaisons sulfurées et d'autres impuretés volatiles (carbonyles, oxydes d'azote), ainsi que de grandes quantités d'anhydride carbonique.

Le gaz est amené aux accumulateurs par la conduite 3 et revient de ceux-ci par la conduite 4. Les organes d'inversion a₁, b₁ et c₁ sont placés dans une position de réglage telle que 1/3 du gaz brut (16.600 m³/heure) pénètre dans chacun des accumulateurs A₁, B₁, C₁. Le gaz est refroidi dans ces accumulateurs jusqu'au voisinage du point de rosée de l'oxyde de carbone, qui dans ce cas est de 97° abs; de l'anhydride carbonique et des combinaisons sulfurées sont précipités sous forme de givre sur la matière de garnissage des accumulateurs de froid.

Le gaz sort ensuite et passe par les accumulateurs A_2, B_2, C_2 , à chacun desquels il cède la chaleur absorbée dans l'accumulateur correspondant A_1, B_1, C_1 , respectivement. Les organes d'inversion a_2, b_2, c_2 sont placés dans une position de réglage telle que le gaz s'écoule par la conduite 4.

A travers la quatrième paire d'accumulateurs D_1, D_2 , il s'écoule, comme gaz auxiliaire pour la revaporisation des produits qui s'y sont déposés, respectivement, 6.800 m³ et 8.100 m³ d'air ou d'azote, à 1,3 atm. environ, provenant de la conduite 1 et passant par des organes d'inversion d_2 , dans l'accumulateur D_2 , où cet air ou azote est refroidi, après quoi il se réchauffe dans l'accumulateur D_1 , où il vaporise à nouveau les produits de condensation précipités dans cet accumulateur de froid, dans une période de marche précédente, à partir de gaz à purifier. L'air, chargé des impuretés, sort de l'accumulateur D_1 et passe par l'organe d'inversion d_1 et la conduite 2.

Après une période de temps déterminée, par exemple après une demi-minute, on inverse les courants de gaz, et cela de telle manière qu'à travers l'accumulateur, débarrassé d'impuretés au moyen d'air, il s'écoule à présent du gaz frais dans la même direction que l'air, tandis qu'un des accumulateurs chargés d'impuretés est débarrassé, au moyen d'air, des produits de condensation.

La fig. 2 représente un schéma complet de montage de l'installation avec les temps t portés en abscisses. Les parties hachurées signifient qu'au moment indiqué, il s'écoule un mélange gazeux à travers les accumulateurs; les parties non hachurées indiquent que, pendant le temps considéré, il s'écoule de l'air à travers les accumulateurs. Les flèches indiquent la direction des courants gazeux; les flèches, dirigées vers la droite sur la fig. 2, signifient que le gaz ou l'air s'écoule de l'accumulateur A_1 , ou B_1 , ou C_1 , ou D_1 , vers l'accumulateur A_2 , ou B_2 , ou C_2 , ou D_2 , respectivement, tandis que les flèches, dirigées vers la gauche sur la fig. 2, indiquent la direction d'écoulement de l'accumulateur A_2 , ou B_2 , ou C_2 , ou D_2 , vers l'accumulateur A_1 , ou B_1 , ou C_1 , ou D_1 , respectivement. Ce procédé de marche de l'installation permet une réduction notable de

la matière de garnissage des accumulateurs par rapport au mode opératoire précédemment connu. Alors qu'on devait jusqu'ici prévoir une matière de garnissage des accumulateurs double de celle qui était nécessaire pour le refroidissement et le réchauffage du gaz à purifier, — étant donné qu'une paire d'accumulateurs était chaque fois parcourue par le mélange gazeux et par le gaz auxiliaire, — il est maintenant seulement nécessaire de prévoir, pour le gaz auxiliaire, une matière de garnissage des accumulateurs telle que celle qui correspond au rapport entre les proportions de gaz auxiliaire et de gaz à purifier.

Le froid, nécessaire pour couvrir les pertes, est produit, par exemple, de manière favorable par le fait que, comme représenté schématiquement sur la fig. 3, — une partie (1800 m³/h) de l'air est comprimée à une pression élevée (environ 200 atm.) dans le compresseur C et est, après un refroidissement préalable approprié, dans le refroidisseur R, détendue dans une machine à détente M, et est ainsi refroidie à la température la plus basse se présentant dans le procédé. Les produits d'échappement de la machine à détente M sont mélangés en passant par la conduite 5 et les organes d'inversion 6, 7, 8, 9, à l'air qui sert au nettoyage des accumulateurs. Dans le mode de distribution de gaz représenté sur la fig. 1, l'air, servant à couvrir les pertes de froid, est ainsi mélangé, en passant par l'organe d'inversion 9, à l'air s'écoulant à travers les accumulateurs D_2 et D_1 .

Avec ce mode de production de froid, l'accumulateur est additionnellement refroidi pendant la période dans laquelle a lieu la sublimation des produits de condensation, de sorte que la température de la revaporisation est abaissée et que cette opération est, dans certaines circonstances, rendue plus difficile. On peut écarter cette difficulté en comprimant, à une pression élevée, pour la production de froid, au lieu d'air ou d'azote, du mélange gazeux purifié, en le détendant dans la machine à détente, et en l'introduisant dans les accumulateurs. Il n'est alors pas nécessaire d'amener la quantité totale des produits d'échappement de la machine à détente à l'endroit le plus froid de l'ac-

mulateur; une partie de ces produits d'échappement peut être amenée aux parties médianes de l'accumulateur, dans lequel des produits de condensation sont précisément précipités, pour maintenir ainsi la température aussi basse que possible, pendant la condensation, ce qui facilite la revaporisation.

Le froid peut, suivant une autre forme de réalisation du procédé, être transmis à l'accumulateur, outre par l'addition de gaz froid, également par un refroidissement indirect du gaz ou du gaz auxiliaire, s'écoulant à travers les accumulateurs, par exemple par un échange de température avec un bain d'azote liquide ou d'air liquide.

Le refroidissement du gaz à haute pression amené à la machine à détente peut avoir lieu au moyen d'une machine frigorifique ou au moyen d'une partie des produits d'échappement de la machine à détente ou de tout autre gaz froid provenant du procédé.

Dans le cas où l'on utilise, comme gaz auxiliaire pour la revaporisation des produits de condensation déposés, non pas de l'azote, mais de l'air, il est avantageux d'effectuer, avant l'introduction d'air dans une paire d'accumulateurs, pour exclure tout danger d'explosion, un court balayage de quelques secondes avec un gaz inerte, par exemple de l'azote ou des gaz de fumée. Les impuretés, contenues en cas échéant dans ce gaz de balayage, ne sont pas gênantes, car elles sont précipitées dans les accumulateurs de la même manière que les impuretés du mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, ou de l'air se refroidissant, et elles sont à nouveau vaporisées et entraînées par l'air qui sort des accumulateurs.

Pour réduire les pertes de gaz lors de l'inversion des accumulateurs, remplis de gaz sous une pression de 10 atm., la paire d'accumulateurs, destinée à la purification au moment considéré et chargée précisément de sa quantité maximum de produits de condensation, est, avant l'amenée du gaz auxiliaire ou du gaz de balayage, portée à l'équilibre de pression avec la paire d'accumulateurs qui vient d'être nettoyée. Il est alors seulement nécessaire d'enlever par soufflage la moitié de la quantité de gaz à

partir de l'accumulateur à nettoyer, d'emmagasiner cette quantité de gaz dans le gazomètre et de la recomprimer à la pression du gaz brut.

On peut en outre réduire les pertes dues aux manœuvres d'inversion des accumulateurs, si, comme représenté sur la fig. 3 pour une paire d'accumulateurs, on diminue l'espace mort par le fait que les deux accumulateurs 12 et 13 sont placés, avec leurs extrémités froides tournées l'une vers l'autre, dans une seule enveloppe 10, à l'extrémité supérieure et à l'extrémité inférieure de laquelle se trouvent les extrémités chaudes des deux accumulateurs de la paire, ainsi que les dispositifs d'inversion 14 et 15 pour l'amenée et l'évacuation de gaz et d'air; l'arrivée de gaz se fait en 16 et le départ en 17; l'arrivée d'air se fait en 18 et le départ en 19. Dans la région médiane de cet accumulateur double, on insuffle en 11, entre les extrémités froides des deux accumulateurs, le gaz auxiliaire détendu dans la machine à détente M.

Le nouveau procédé a été décrit ci-dessus dans le cas de l'exemple de la purification de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone se trouvant sous pression, en combinaison avec un mode de montage particulièrement approprié des accumulateurs. Toutefois, ce procédé convient essentiellement aussi à la purification de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone, dont on a besoin sous la pression atmosphérique. Dans ces circonstances, on ne peut, bien entendu, pas utiliser le mode opératoire représenté sur les fig. 1 et 2.

Le gaz auxiliaire, servant à la vaporisation des produits de condensation, doit, lors de la sublimation, posséder un volume effectif plus grand que la quantité de gaz non condensable, qui a précédemment laissé déposer ses impuretés condensables dans les accumulateurs. En général, on choisira pour le volume, effectif pour la vaporisation, du gaz auxiliaire, une valeur double de celle du volume du mélange gazeux non condensable lors de la condensation, pour vaporiser tous les produits de condensation malgré les différences de température se produisant entre la condensation et la vaporisation. Dans le cas de la purification de gaz à

10 atm., il suffit à cet effet, par exemple, d'une quantité de gaz auxiliaire correspondant à 16 % environ de la quantité de gaz à purifier. Si la différence de pression entre le gaz et l'air est plus petite, la quantité de gaz auxiliaire nécessaire pour la vaporisation des produits de condensation augmente, et par suite aussi le temps qui est nécessaire pour le nettoyage des accumulateurs. On ne peut par suite plus effectuer le nettoyage au moyen d'air, conformément aux fig. 1 et 2, en une fraction de la période de temps pendant laquelle les accumulateurs sont chargés, mais on doit prévoir une matière de garnissage plus grande et un nombre plus élevé d'accumulateurs, c'est-à-dire, que pour la même quantité de gaz à purifier et de gaz auxiliaire, l'air et le gaz doivent s'écouler au même moment à travers le même nombre d'accumulateurs. Pour le reste, le mode opératoire demeure toutefois essentiellement le même. Le mélange gazeux à purifier est toujours refroidi, avec condensation des impuretés, dans un accumulateur, à travers lequel il s'écoule ensuite, pendant une période subséquente, en sens inverse, un gaz auxiliaire, qui vaporise et entraîne les produits de condensation. Le froid, nécessaire pour couvrir les pertes, est dans ce cas produit le plus simplement possible par le fait que le gaz froid, purifié dans un accumulateur par refroidissement, est détendu dans une turbine.

Il est bien entendu qu'on peut, sans s'écarter du principe de l'invention, modifier, au point de vue de détails, le mode opératoire indiqué dans les exemples de réalisation. En particulier, on peut, au lieu d'air, utiliser, pour le nettoyage des accumulateurs, tout gaz exempt de produits de condensation, par exemple une partie du gaz purifié lui-même.

La température, à laquelle on refroidit le mélange gazeux, dépend des conditions désirées au point de vue de la pureté du gaz. Si l'on désirait une purification encore plus poussée du mélange gazeux, en particulier de combinaisons sulfurées jusqu'à des traces ne pouvant plus être décelées, on peut faire passer le mélange gazeux, refroidi dans un accumulateur, à la basse température, sur un milieu adsorbant. Comme la teneur du gaz en constituants susceptibles d'être ad-

sorbés ne s'élève qu'à quelques parties pour des millions de parties de gaz, le milieu adsorbant peut être utilisé très longtemps, sans avoir besoin d'être régénéré.

Le procédé a été décrit ci-dessus pour la purification de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone, parce qu'il rend des services d'une valeur particulière dans ce cas. Il convient essentiellement à la purification de tous mélanges gazeux, en particulier de mélanges gazeux riches en hydrogène, dont le point de rosée est si bas que toutes les impuretés nuisibles pour des catalyseurs sont ainsi congelées.

RÉSUMÉ.

L'invention vise :

1° Un procédé pour la séparation de vapeurs à partir de gaz par congélation des vapeurs lors du refroidissement du mélange gazeux dans des accumulateurs de froid à inversion périodique et par revaporisation des produits de condensation, séparés du gaz, au moyen d'un gaz auxiliaire, caractérisé en ce qu'on refroidit des mélanges gazeux riches en hydrogène, en particulier des gaz bruts pour la synthèse d'essence, sensiblement jusqu'à leur point de rosée, de sorte qu'outre l'élimination de l'anhydride carbonique, on obtient directement un gaz prêt pour la synthèse, en particulier un gaz exempt de soufre,

2° Des modes d'exécution du procédé suivant 1°, caractérisés par les points suivants, séparément ou en combinaison :

a. De préférence pour la purification de gaz faiblement comprimés, le froid, nécessaire pour couvrir les pertes, est produit par la détente du gaz, refroidi dans l'accumulateur et ainsi purifié, à partir de la pression de purification, dans une turbine, à de basses températures ;

b. De préférence pour la purification de gaz comprimés, le froid, nécessaire pour couvrir les pertes, est produit par la détente d'une faible quantité de gaz, comprimé à une pression élevée (200 atm.), dans une machine à détente, — les produits d'échappement de la machine à détente étant amenés, au moins en partie à l'extrémité froide des accumulateurs ;

c. Une partie du mélange gazeux purifié,

ou une partie du gaz auxiliaire, servant à la sublimation des produits de condensation, est détendue, après refroidissement préalable, dans une machine à détente;

5 *d.* Avant le nettoyage d'un accumulateur au moyen de gaz auxiliaire, on produit un équilibre de pression entre l'accumulateur à nettoyer et l'accumulateur qui vient d'être nettoyé;

10 *e.* Pour la purification de gaz sous pression, il est prévu plusieurs paires d'accumulateurs, dont, à un moment déterminé, une paire est toujours débarrassée des produits de condensation par un gaz auxiliaire
15 pratiquement sans pression, tandis que les autres paires d'accumulateurs sont, au même moment, parcourus par du gaz brut, de telle manière qu'à la fin de la période, un accumulateur est complètement chargé,
20 tandis que les autres sont en partie chargés de la quantité recueillie de produits de condensation;

f. On fait passer le gaz, après refroidissement dans les accumulateurs, sur un milieu adsorbant;
25

g. L'accumulateur, qui est chargé de produits de condensation et qui doit être nettoyé par de l'air dans la période suivante, est, avant l'introduction de cet air, balayé pendant un court espace de temps au moyen
30 d'un gaz inerte, par exemple de l'azote ou du gaz de fumée.

3° Un accumulateur de froid pour la réalisation du procédé suivant 1° et 2° *d.*, caractérisé en ce que les deux accumulateurs
35 d'une paire sont disposés, avec leurs extrémités froides tournées l'une vers l'autre, dans une enveloppe commune, à l'extrémité supérieure et à l'extrémité inférieure de laquelle sont situés les extrémités chaudes des
40 accumulateurs, ainsi que les dispositifs d'inversion pour les amenées et évacuations des gaz, et dans la partie médiane de laquelle il est prévu une amenée pour du gaz auxiliaire froid. 45

Société dite : GESELLSCHAFT FÜR LINDE'S
EISMASCHINEN A. G.

Par procuration :

AUMENGAUD aîné.

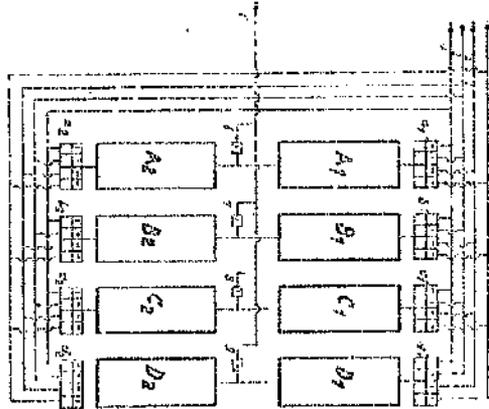


Fig. 1

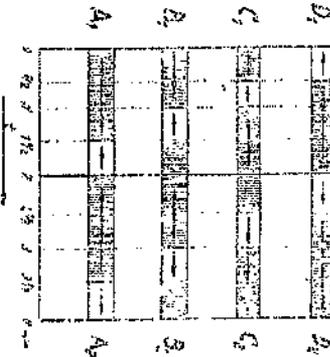


Fig. 2

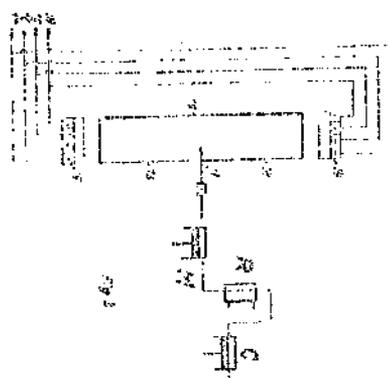


Fig. 3

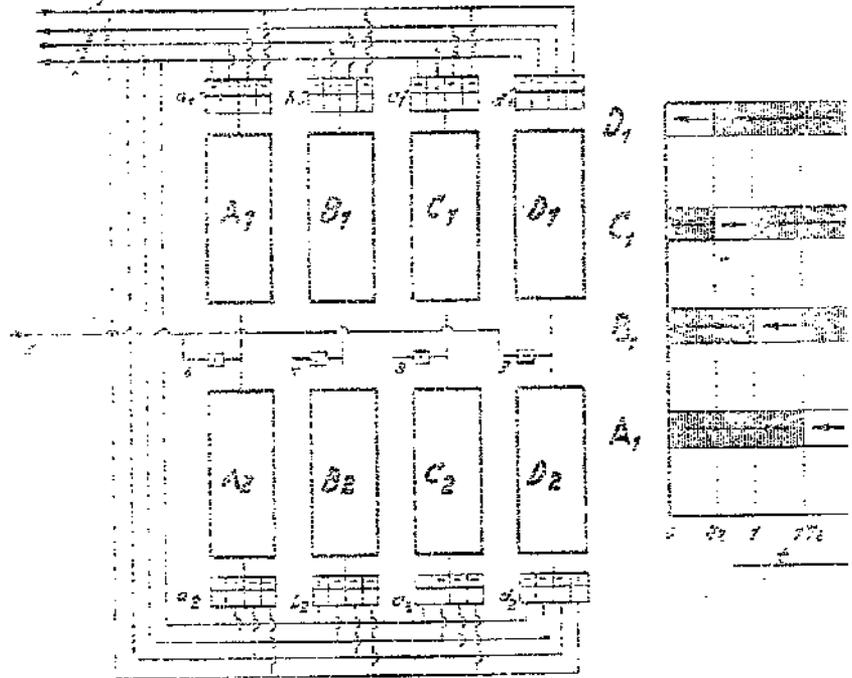


Fig. 1

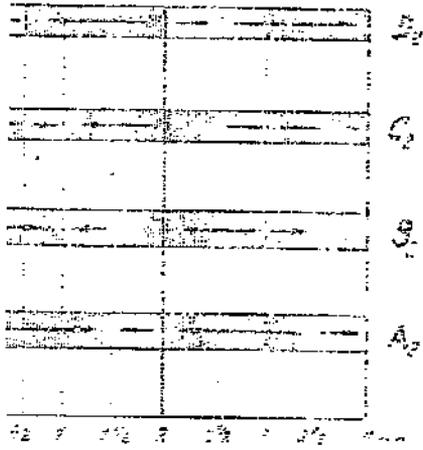


Fig 2

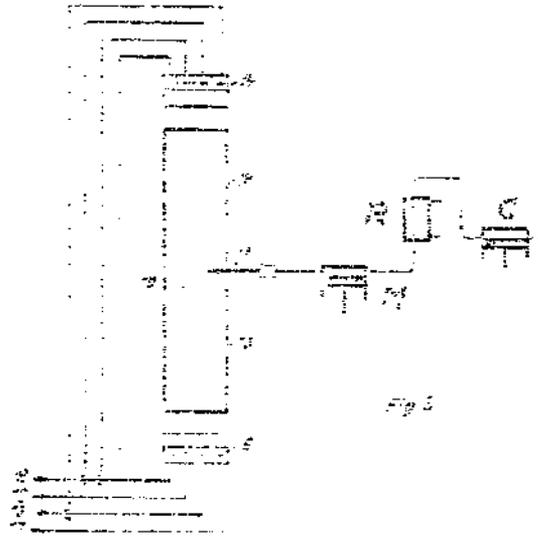


Fig 3