

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 545 275 A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **92120156.2**

51 Int. Cl.⁵: **C01B 3/38**

22 Date de dépôt: **26.11.92**

30 Priorité: **03.12.91 FR 9115060**

43 Date de publication de la demande:
09.06.93 Bulletin 93/23

84 Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT NL

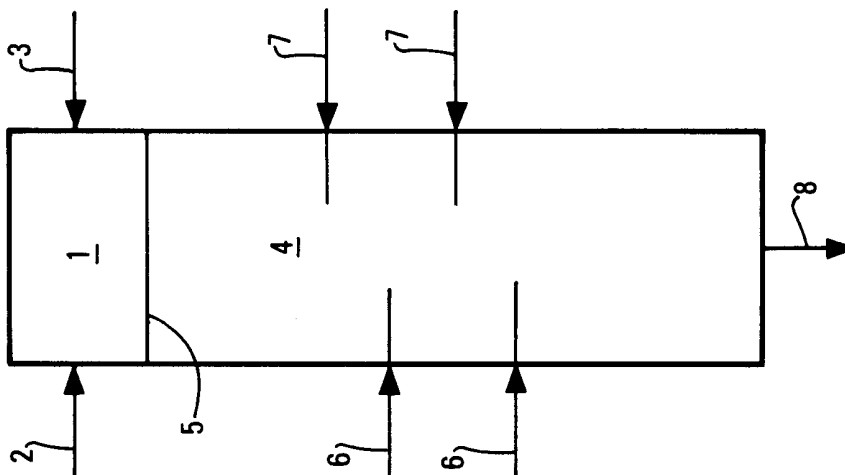
71 Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE**
4, Avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)

72 Inventeur: **Boucot, Pierre**
101, Hameau des Pierres
F-69360 Ternay(FR)
Inventeur: **Gateau, Paul**
13, rue des Charreaux
F-44640 Saint Jean de Boisseau(FR)
Inventeur: **Weill, Jérôme**
18, rue des Tourelles
F-69005 Lyon(FR)

54 **Procédé et dispositif pour la fabrication de gaz de synthèse et application.**

57 La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour la fabrication de gaz de synthèse. Le réacteur selon l'invention comporte à l'intérieur d'une même enveloppe : une chambre de combustion (1) non catalytique comportant au moins un organe (2) d'injection de combustible et au moins un organe (3) d'injection de comburant afin de réaliser une combustion partielle dans ladite chambre dite "à temps de séjour suffisant", et au moins un lit catalytique (4) dans lequel débouchent les gaz issus de la chambre de combustion (1), et comportant en outre au moins un organe (6) d'injection de comburant supplémentaire et au moins un organe (7) d'injection de combustible. Le réacteur et le procédé selon l'invention peuvent être appliqués à toute fabrication chimique mettant en oeuvre du gaz de synthèse.

FIG.1



EP 0 545 275 A1

La présente invention concerne un procédé et un dispositif destiné à la fabrication de gaz de synthèse, utilisable pour produire par exemple : de l'ammoniac, du méthanol, de l'urée, des hydrocarbures, etc..

Les gaz obtenus selon l'invention peuvent être convertis puis éventuellement purifiés ou encore être employés comme gaz réducteurs.

5 De façon connue, le gaz de synthèse est obtenu par réaction d'un mélange d'hydrocarbures ou combustible avec un oxydant.

Une première façon de produire du gaz de synthèse consiste à associer un réformage primaire avec un réformage secondaire. Le réacteur de reformage primaire est constitué, de façon classique, de tubes remplis de catalyseur et chauffés soit par une combustion externe, soit par échange de chaleur avec des
10 effluents chauds, par exemple avec ceux du réacteur de réformage secondaire. On introduit généralement, dans le réacteur de réformage primaire, l'hydrocarbure avec un fort excès de vapeur.

Les effluents résultant du réformage primaire sont introduits ensuite dans le réformeur secondaire, lequel reçoit également un apport d'oxydant.

Le brevet US-3.278.452 décrit un réformeur secondaire dont l'amélioration consiste en une introduction
15 supplémentaire d'oxydant entre des lits catalytiques disposés successivement dans ce réacteur. L'amélioration apportée par l'étagement de l'oxydant ne résoud cependant pas le principal inconvénient de ce type de réacteurs qui nécessite une importante quantité de vapeur dont la production est coûteuse. L'excès de vapeur a de plus, l'inconvénient de modifier la répartition entre l'hydrogène, le gaz carbonique et l'oxyde de carbone présents dans le gaz de synthèse.

20 Une autre façon de fabriquer du gaz de synthèse, avec une faible consommation de vapeur, consiste à réaliser une oxydation partielle des hydrocarbures.

Le brevet US-4.699.631 montre un tel exemple de réacteur qui opère sans catalyseur, par voie de flamme. Cependant, ce type de réacteur produit toujours une certaine proportion de suie due à la combustion en défaut d'oxygène, ce qui nécessite ensuite une épuration coûteuse. D'autre part, si l'on
25 souhaite diminuer la quantité de suie, on est obligé d'augmenter la consommation d'oxygène, ce qui réduit le rendement du réacteur. Ainsi, bien qu'opérant avec peu de vapeur, ce type de réacteur présente l'inconvénient de la formation de suies lorsque l'on réduit la consommation d'oxygène ou encore lorsque l'on opère à l'air.

Par ailleurs, la demanderesse a protégé par la demande de brevet EN. 91/09.214 un réacteur du type
30 défini en tête de la description et comportant une chambre dite "à court temps de séjour", c'est-à-dire, telle que $V < 0,4D/P$; V étant le volume intérieur de la chambre ; D étant le débit massique total entrant dans la chambre de combustion ; P étant la pression régnant à l'intérieur de la chambre. Le but d'un tel réacteur est de réduire l'exigence en vapeur et le coût.

Toutefois, pour des réacteurs dont la chambre de combustion est de trop faible volume, les jets de
35 combustible et de comburant peuvent provoquer une érosion des surfaces vers lesquelles ils sont projetés, après plusieurs milliers d'heures de fonctionnement.

L'objet de l'invention est de proposer un réacteur de gaz de synthèse dont le volume de la chambre de combustion soit suffisant pour éviter ce type d'érosion.

Par ailleurs, afin d'avoir un réacteur peu exigeant en vapeur, il est apparu nécessaire lorsque le volume
40 de la chambre de combustion est relativement élevé, d'introduire successivement du combustible puis du comburant complémentaires dans le lit catalytique situé en aval de la chambre de combustion.

L'invention vise ainsi un réacteur de fabrication de gaz de synthèse comportant à l'intérieur d'une même enveloppe :

- 45 - une chambre de combustion non catalytique comportant au moins un organe d'injection de combustible et au moins un organe d'injection de comburant afin de réaliser une combustion partielle dans ladite chambre, et
- au moins un lit catalytique dans lequel débouchent les gaz issus de la chambre de combustion, et comportant en outre successivement dans le sens d'écoulement des gaz au moins un organe d'injection de combustible complémentaire, et au moins un organe d'injection de comburant.

50 De façon particulière, la chambre de combustion est telle que :

$$V > 0,4D / P$$

V étant le volume intérieur de ladite chambre exprimé en mètre cube,

55 D étant le débit total massique entrant dans la chambre exprimé en Kg/s, et

P étant la pression régnant à l'intérieur de la chambre exprimée en mégapascals.

Préférentiellement, le combustible introduit dans la chambre de combustion et dans le lit catalytique est essentiellement constitué d'hydrocarbures pouvant être mélangés à des oxydes de carbone et/ou à de

l'hydrogène.

Le comburant peut être de l'oxygène pur, ou encore de l'oxygène mélangé à de l'azote, de la vapeur d'eau, du gaz carbonique. Le comburant peut être aussi un mélange d'oxygène et d'un autre gaz inerte.

Préférentiellement, l'apport global de comburant, défini comme étant le nombre de moles d'oxygène contenues dans le comburant injecté dans le réacteur rapporté au nombre de moles de carbone contenues dans le combustible injecté est compris entre 0,3 et 0,65, et le même apport relatif à l'introduction de comburant dans ladite chambre de combustion est compris entre 0,45 et 0,75.

Avantageusement, le rapport hydrogène/hydrocarbures, défini comme étant le rapport molaire exprimé en nombre de moles d'hydrogène par rapport au nombre de moles de carbone du combustible introduit dans la chambre de combustion, est inférieur à l'unité.

En outre, de la vapeur d'eau peut être introduite avec le comburant et/ou le combustible. L'apport de vapeur d'eau dans le réacteur, défini comme le nombre de moles d'eau rapporté au nombre de moles de carbone, est inférieur à 1,5.

Le combustible peut être préchauffé, avant son entrée dans la chambre de combustion, entre 100 et 850 °C, de préférence entre 600 et 700 °C. L'oxydant peut être préchauffé à chaque entrée entre 100 et 900 °C, de préférence entre 135 et 750 °C. La limite supérieure de cette fourchette (750 °) peut être abaissée à 600 °C, notamment, dans le cas où l'oxydant est de l'oxygène ou essentiellement de l'oxygène pur.

L'invention vise en outre le procédé destiné à fabriquer du gaz de synthèse et qui consiste à réaliser à l'intérieur d'un unique réacteur :

- la conversion partielle d'un combustible dans une chambre de combustion non catalytique opérant en défaut d'oxydant ; le combustible étant introduit séparément de l'oxydant dans ladite chambre, et
- une introduction d'oxydant complémentaire au niveau d'un lit catalytique situé en aval de ladite chambre de combustion.

De façon caractéristique, le procédé consiste en outre à introduire du combustible au niveau dudit lit catalytique en amont de l'oxydant complémentaire, et le volume intérieur V de ladite chambre est tel que $V > 0,4D / P$

D étant le débit total massique entrant dans la chambre exprimé en Kg/s,

P étant la pression régnant à l'intérieur de la chambre exprimée en mégapascals, et

V étant exprimé en mètre cube.

L'invention concerne également l'application du procédé et/ou du dispositif à la production de méthanol, d'ammoniac, d'hydrocarbures, d'urée, d'acide acétique, d'hydrogène ou d'un gaz réducteur.

D'autres avantages et particularités de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre, faite à titre indicatif et nullement limitatif en référence aux figures annexées selon lesquelles :

- la figure 1 est une coupe longitudinale simplifiée d'un réacteur de type vertical selon l'invention,
- la figure 2 est une coupe longitudinale simplifiée d'un réacteur de type transversal selon l'invention,
- la figure 3 est un schéma d'un exemple de réalisation de l'invention.

Les mêmes références seront utilisées pour les éléments communs aux différents modes de réalisation de l'invention.

Ainsi, selon ces figures, le réacteur est essentiellement constitué d'une chambre de combustion 1 pourvue d'au moins deux entrées distinctes, l'une 2 permettant d'introduire le combustible, l'autre 3 injectant le comburant qui est un oxydant.

Les éléments d'injection 2 et 3 permettent non seulement d'introduire le combustible et le comburant dans ladite chambre 1, mais encore d'y stabiliser la combustion.

Une combustion partielle a lieu dans la chambre de combustion 1 et les effluents issus de cette combustion débouchent directement dans la seconde partie 4 du réacteur qui est remplie d'au moins un lit catalytique.

La deuxième partie 4 du réacteur, encore appelée catalyseur ou lit catalytique dans la suite de la description, fait partie du réacteur puisqu'elle présente une surface commune 5 avec la chambre de combustion 1. Cette surface n'est pas nécessairement horizontale.

Par ailleurs, le lit catalytique 4 est pourvu d'au moins une entrée 6 pour l'oxydant complémentaire et d'au moins une entrée 7 pour le combustible complémentaire. Sur la figure 1, deux injecteurs 6 et deux injecteurs 7 sont représentés, ce qui constitue un mode de réalisation particulier de l'invention.

Le premier injecteur de combustible 7 se trouve avantageusement positionné en amont du premier injecteur 6 de comburant, relativement au sens de propagation des gaz dans le réacteur.

Enfin, une ou plusieurs sorties 8, placées à l'extrémité du lit catalytique 4 relativement au sens d'écoulement des gaz dans le réacteur, sont bien entendu prévues.

EP 0 545 275 A1

Des injecteurs de tout type connu en soi peuvent être utilisés pour introduire les différents composants qui viennent d'être énoncés.

Les grandes lignes du réacteur selon l'invention étant données, il est nécessaire de préciser certaines conditions de fonctionnement.

5 La chambre de combustion 1 doit permettre d'opérer à temps de séjour suffisant et en défaut d'oxydant.

Une manière de définir le temps de séjour "suffisant" peut être d'imposer l'inéquation suivante :

$$V > 0,4D / P$$

10

V étant le volume de la chambre 1 exprimé en mètre cube,

D étant le débit total massique entrant dans la chambre 1 exprimé en Kg/s, et

P étant la pression opératoire prédéterminée régnant dans la chambre 1 exprimée en mégapascals.

15 Ainsi qu'il est connu de l'homme de métier, et sans que la description qui fait suite puisse être considérée de manière limitative, les catalyseurs utilisés selon la présente invention sont constitués :

- d'un support à base d'oxydes, à propriétés réfractaires et dont l'acidité a été neutralisée,
 - d'une phase active comprenant 2 à 40 %, préférentiellement 3 à 30 % en masse d'au moins un métal M réductible choisi parmi le nickel, le cobalt, le chrome, les métaux de la mine du platine. Prise séparément, la proportion des métaux de la mine du platine, s'ils sont présents, varie entre 0,01 et 1 %
- 20 % masse du total ci-avant.

Le support à base d'oxydes comprend au moins un oxyde simple ou mixte de la liste suivante : alumine alpha; aluminat à structure spinelle $NA_{12}O_4 - xA_{12}O_3$ avec $x = 0, 1, 2$; d'au moins un métal N choisi dans la liste : magnésium, calcium, strontium, baryum, potassium; aluminat à structure magnéto-plombite (ou encore hexaaluminat) $NA_{12}O_{19}$; N étant un métal de la liste précitée.

25 Ces supports peuvent en outre, être éventuellement promus par au moins un métal P choisi parmi le silicium, le potassium, l'uranium.

Dans les conditions thermiques les plus sévères, par exemple pour des températures moyennes supérieures à 1000 °C, préférentiellement supérieures à 1100 °C et très préférentiellement supérieures à 1200 °C, il peut se révéler avantageux de disposer en tête une couche d'attaque constituée par exemple
30 d'oxyde de chrome ou encore d'une faible proportion de nickel déposée sur l'un des supports précités. Ce catalyseur protégera l'autre catalyseur situé dans la couche inférieure comme décrit ci-après.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention sont préparés soit par imprégnation du support préformé par une solution contenant au moins un métal M, et éventuellement au moins un métal P, séchage puis activation thermique ; soit encore par malaxage des précurseurs oxydes des métaux
35 aluminium, M et N, éventuellement P, mise en forme, séchage et activation. Le métal P, s'il est présent, peut indifféremment être ajouté avant ou après la mise en forme.

Il est enfin possible de les préparer par coprécipitation ou encore par le procédé sol-gel.

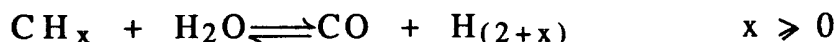
Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent présenter les géométries les plus variées : pastilles, billes, extrudés, pastilles annulaires, anneaux cannelés, roues de charrette de dimension
40 de 3 à 30 mm. Ils peuvent même être mis en oeuvre sous forme de monolithes constitués, soit par les oxydes et/ou les métaux correspondant aux éléments métalliques précités, soit de monolithes en acier réfractaire revêtus desdits éléments. Un ou plusieurs monolithes peuvent être présents.

Il va de soi que selon les conditions opératoires, la charge utilisée, la composition locale, la présence ou non de vapeur d'eau, le niveau du risque de dépôt de carbone, telle ou telle formule sera utilisée. Ainsi,
45 les catalyseurs promus par le potassium ou encore strontium, ou encore potassium plus calcium, ou encore calcium seront préférentiellement utilisés lorsque le risque de dépôt de carbone est le plus important.

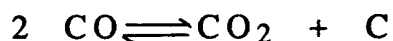
La présente invention est réalisée préférentiellement en présence d'au moins un catalyseur permettant l'activation sélective des processus réactionnels recherchés, soit :

- 1) convertir sélectivement le méthane et s'ils sont également présents, les hydrocarbures supérieurs, par
50 réaction directe ou indirecte avec l'oxygène et/ou la vapeur d'eau présente, en oxydes de carbone et en hydrogène,
- 2) activer les autres processus réactionnels recherchés et notamment la transformation des précurseurs de coke, selon la réaction

55



- 3) permettre de limiter des réactions de disproportionation du CO



par élimination du carbone formé, comme ci-avant,

5 4) si du CO₂ est, au moins pour partie recyclé, activer sélectivement la réaction :



10 Les catalyseurs connus de l'homme de métier et utilisés indifféremment dans les procédés de vaporéformage, de reformage secondaire, d'oxydation partielle catalytique, conviennent à des titres divers à la réalisation de l'invention. Il est cependant préférable que les catalyseurs utilisés présentent une bonne stabilité thermique (par exemple, jusqu'à au moins 900 °C et préférentiellement au moins 1000 °C).

15 En outre, ces catalyseurs peuvent être agencés selon un ou plusieurs lits, disposés comme décrit ci-avant et séparés par un ou plusieurs dispositifs d'injections (6, 7) d'un ou plusieurs composés gazeux tels que décrits ci-dessus.

20 La vitesse volumétrique horaire (VVH) rapportée à l'hydrocarbure et exprimée en volumes TPN d'hydrocarbure par heure et par volume de catalyseur peut être exprimée en VVH corrigée. Si m est le nombre moyen d'atomes de carbone de la charge, la VVH corrigée (qui sera celle employée dans le procédé de l'invention) s'écrit :

$$\text{VVH corrigée} = \text{VVH} \times m$$

25 On opère avec une VVH corrigée comprise entre 200 et 10.000 heures⁻¹, préférentiellement entre 400 et 8000, et très préférentiellement 500 et 7000 heures⁻¹.

Il est évident pour l'homme de métier que le lit de catalyseur peut être séparé en n lits de volumes V₁, V₂,... V_i...N_n, tels que V₁ + V₂ + ... + V_i + ... + V_n = v, la VVH restant exprimée par rapport au volume total de catalyseur, v.

30 Le combustible introduit par la ou les entrées 2 de la chambre de combustion et par les entrées 7, sera de préférence constitué d'hydrocarbures (gaz naturel ou méthane par exemple) mélangé à des oxydes de carbone (CO, CO₂) et/ou à de l'hydrogène et/ou à des gaz inertes.

De la vapeur d'eau peut en outre être mélangée aux hydrocarbures, de préférence dans la proportion définie en tête de la description.

35 La proportion d'hydrogène dans les hydrocarbures est telle que le rapport H₂/hydrocarbures est inférieur à l'unité.

La composition des gaz injectés aux différentes entrées n'est pas forcément identique.

L'oxydant introduit au niveau de l'entrée 3 peut être de l'oxygène pur, un mélange d'oxygène et d'azote, de l'air, un mélange d'oxygène et de vapeur d'eau, un mélange d'oxygène et de gaz carbonique, un mélange d'oxygène et d'un autre gaz inerte.

40 L'apport total de vapeur d'eau et de gaz carbonique reste faible vis-à-vis de certaines autres technologies de l'art antérieur, citées plus haut. En effet, on utilisera préférentiellement un rapport molaire

$$45 \quad K = \frac{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2}{\text{C}} < 1,5$$

50 où C représente tout le carbone compris dans les hydrocarbures, et où (H₂O + CO₂) représente la somme des débits molaires d'eau et de CO₂ injectés. A titre de comparaison, le même rapport molaire pris sur un réacteur autotherme classique serait supérieur à deux.

55 Le fait d'opérer, selon l'invention, avec plusieurs entrées d'oxydant permet de moduler la composition du combustible et de l'oxydant aux différents étages et donc de mieux maîtriser la réaction. Par exemple, pour la synthèse de l'ammoniac, si l'on souhaite opérer avec la stoechiométrie N₂ + 3 H₂, on introduira au niveau du lit catalytique de l'air par la ou les autres entrées 6.

Un préchauffage est conseillé, à la fois pour le combustible et pour l'oxydant avant leur introduction dans le réacteur. De préférence, le combustible peut être préchauffé entre 100 °C et 850 °C, tandis que l'oxydant peut subir un préchauffage compris entre 100 et 900 °C. Plus précisément, des températures

EP 0 545 275 A1

comprises entre 200 °C et 750 °C sont à préférer.

La pression dans la chambre de combustion 1 est comprise entre 1 et 150 bars, de préférence entre 30 et 100 bars.

L'intérêt de la présente invention sera mieux compris par la comparaison des exemples qui vont suivre.

5 L'exemple 1 présente des résultats de l'art antérieur tandis que les exemples 2 et 3 illustrent des modes de réalisation de l'invention. Dans tous les exemples qui suivent, le réacteur reçoit du gaz naturel contenant (en volume) 98,7 % de méthane, 0,9 % d'éthane et 0,4 % d'azote.

EXEMPLE 1

10

Il concerne un réacteur pilote dont le volume total intérieur est de 250 litres (ensemble chambre et catalyseur). Ce réacteur est rempli à moitié de catalyseur pour laisser à la chambre un volume de 125 litres.

15

Le lit catalytique comporte en tête une première couche d'un catalyseur contenant 3,8 % de chrome sur alumine alpha. Cette couche occupe 20 % du volume total de catalyseur. Le reste est constitué par un catalyseur contenant 8,8 % de nickel également déposé sur alumine alpha.

20

La chambre de combustion est alimentée par du gaz naturel et de l'oxygène, tous les deux mélangés à de la vapeur et introduits à 777 K. Le gaz naturel contient 50 % de son débit en vapeur : le débit total (vapeur plus gaz naturel) est de l'ordre de 150 Nm³/h. L'oxygène pur dont le débit est de 58 Nm³/h est mélangé à de la vapeur dont le débit est de 195 Nm³/h.

La pression dans le réacteur est de 30 bars.

La température sur la première couche de catalyseur est de 1453 K.

Le débit de gaz naturel a pu être porté de 100 à 112 Nm³/h (avec 50 Nm³/h de vapeur) et le débit de vapeur introduit avec l'oxygène a pu être abaissé de 195 Nm³/h à 170 Nm³/h.

25

La température en tête de lit atteint alors 1476 K.

La composition de sortie est la suivante :

30

H ₂	42,8 %
CO ₂	7,2 %
CH ₄	0,6 %
CO	12,4 %
H ₂ O	37 %

35

Avec un tel réacteur, on ne peut pas réduire le débit de vapeur au-dessous de 160 Nm³/h, coté oxygène, sans provoquer une augmentation de la perte de charge due à un chargement du catalyseur en suie.

EXEMPLE 2

40

L'exemple ci-dessus, selon l'art antérieur, montre qu'il n'est pas possible d'atteindre un rapport H₂/CO voisin de 2, ce qui est une condition nécessaire pour la fabrication d'hydrocarbures supérieurs par des procédés de type Fisher-Tropsch.

45

Le réacteur selon ce second exemple est identique à celui de l'exemple 1, ainsi que les débits arrivant à la chambre de combustion 1. Par ailleurs, les volumes de la chambre 1 et du catalyseur 4 restent inchangés.

Toutefois, dans le lit catalytique 4, au deux-tiers de la hauteur à partir de la sortie 8, débouchent quatre tubes 7 percés d'orifices. Ces tubes sont protégés par une double enveloppe refroidie à la vapeur. Dans cette partie du lit catalytique, la température est de 1253 K.

50

Par les tubes 7, arrive un mélange de 112 Nm³/h de gaz naturel et 22 Nm³/h de vapeur à 780 K. Le refroidissement des tubes grâce à la vapeur évite un cokage dans les tubes.

A la moitié de la hauteur du lit 4 débouchent en outre quatre tubes 6 percés d'orifices. A la différence des tubes 7 d'alimentation en gaz naturel, les tubes 6 sont en alumine et ne sont pas refroidis.

Le lit catalytique à ce niveau est constitué d'une couche de catalyseur à 3,8 % de chrome.

55

Par les tubes 6, arrive un mélange d'oxygène, de vapeur et de gaz carbonique tous préchauffés à 765 K.

EP 0 545 275 A1

Débit O ₂	65 Nm ³ /h
Débit vapeur	24 Nm ³ /h
Débit CO ₂	62 Nm ³ /h

5

En sortie de réacteur, la température est de l'ordre de 1245 K., la composition des gaz est la suivante :

10

H ₂	41,9 %
CO ₂	8,8 %
CH ₄	0,8 %
CO	19,4 %
H ₂ O	29,1 %

15

EXEMPLE 3

Le réacteur selon l'exemple 2 peut être modifié afin de réduire davantage le taux de vapeur nécessaire.

Le réacteur selon l'exemple 3 est un mode de réalisation de l'invention présentant cette caractéristique.

20 La figure 3 illustre ce réacteur.

Ainsi, le volume total du réacteur est de 250 l (0,25 m³). La chambre de combustion 1 présente un volume de 80 litres.

25 Au niveau de la chambre de combustion 1, par l'entrée 2 destinée au gaz naturel, est introduit du gaz à un débit de 75 Nm³/h et de la vapeur à un débit de 135 Nm³/h. La température du mélange introduit est d'environ 773 K. Par l'entrée 2 destinée à l'oxydant, est introduit un mélange d'oxygène avec un débit de 45 Nm³/h et de vapeur ayant un débit de 135Nm³/h, le mélange étant porté à la température moyenne de 793 K.

Dans le catalyseur 4, quatre niveaux d'introduction sont prévus :

- 30
- Au niveau le plus proche de la chambre de combustion 1 est introduit un mélange de gaz naturel (débit d'environ 85 Nm³/h) et de vapeur (débit d'environ 17 Nm³/h), à une température proche de 773 K. Quatre tubes 7 peuvent être prévus, à 90° les uns des autres, pour injecter ce mélange.
 - Quatre autres tubes débouchent à un deuxième niveau du lit catalytique, tous situés à une certaine même distance du premier niveau. Ces tubes 6 permettent d'introduire un mélange d'oxygène et de vapeur à environ 673 K. Le débit d'oxygène est préférentiellement de 47 Nm³/h, tandis que le débit
- 35

De préférence, les tubes 6 placés à ce second niveau sont angulairement équidistants et ils sont de plus angulairement décalés vis-à-vis des tubes 7 du premier niveau.

40 Au troisième niveau du lit catalytique, débouchent en outre plusieurs (quatre de préférence) tubes 7 destinés à introduire un mélange gaz naturel-vapeur. Le débit du gaz naturel est de l'ordre de 95 Nm³/h, tandis que le débit vapeur avoisine 19 Nm³/h. Le mélange est introduit à environ 773 K.

Enfin, le quatrième niveau est plus spécifiquement réservé à une introduction d'oxygène pur, à environ 573 K avec un débit de 55 Nm³/h. De préférence, quatre tubes sont alors prévus présentant les mêmes caractéristiques que les tubes des autres niveaux, à savoir angulairement équidistants et angulairement décalés vis-à-vis des tubes du niveau 3.

45 De préférence, les différents niveaux sont équidistants, placés chacun à une distance, mesurée sur l'axe longitudinal du réacteur, égale au sixième de la hauteur totale du lit catalytique 4.

Le lit catalytique 4 est formé d'une alternance de couches constituées respectivement de 3,8 % de chrome sur alumine alpha et de 8,8 % de nickel sur alumine alpha, comme illustré par la figure 3. Les tubes d'injection 7 situés aux premier et troisième niveaux du lit catalytique débouchent préférentiellement

50

sur le catalyseur contenant 8,8 % de nickel tandis que les tubes 6 situés aux deuxième et quatrième niveaux débouchent dans le catalyseur à 3,8 % de chrome.

De façon préférentielle, la distance d mesurée sur l'axe longitudinal du réacteur, entre le quatrième niveau et l'extrémité du lit 4 coté sortie 8, est de l'ordre de tiers de la hauteur totale du lit.

55 En sortie du réacteur, selon cet exemple, les gaz sont à une température d'environ 1351 K, avec la composition suivante :

H ₂	53,6 %
H ₂ O	18,5 %
CH ₄	0,6 %
CO	23,2 %
CO ₂	4,1 %

5

Dans cet exemple, on notera que la teneur en gaz carbonique est supérieure aux préconisations d'une synthèse dite de Fisher-Tropsch. Une décarbonatation permettra d'abaisser cette teneur. Le gaz carbonique séparé peut avantageusement être introduit en lieu et place d'une partie de la vapeur d'eau.

10

D'autres modifications ou adjonctions pourront bien entendu être faites par l'homme de métier aux réacteurs décrits ci-dessus à titre illustratif, sans sortir du cadre de l'invention.

Revendications

15

1. Réacteur de gaz de synthèse comportant à l'intérieur d'une même enveloppe
 - une chambre de combustion (1) non catalytique comportant au moins un organe (2) d'injection de combustible et au moins un organe (3) d'injection de comburant afin de réaliser une combustion partielle dans ladite chambre, et
 - au moins un lit catalytique (4) dans lequel débouchent les gaz issus de la chambre de combustion (1), et comportant au moins un organe (6) d'injection de comburant complémentaire, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins un organe (7) d'injection de combustible complémentaire débouchant dans le lit catalytique (4) en amont de l'organe (6) d'introduction de comburant, et en ce que ladite chambre de combustion est telle que :

20

25

$$V > 0,4D / P$$

V étant le volume intérieur de ladite chambre exprimé en mètre cube,

D étant le débit total massique entrant dans la chambre exprimé en Kg/s, et

30

P étant la pression régnant à l'intérieur de la chambre exprimée en mégapascals.

2. Réacteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le combustible introduit dans la chambre de combustion (1) et dans le lit catalytique (4) est essentiellement constitué d'hydrocarbures pouvant être mélangés à des oxydes de carbone et/ou à de l'hydrogène.

35

3. Réacteur selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport hydrogène/hydrocarbures, défini comme étant le rapport molaire exprimé en nombre de moles d'hydrogène par rapport au nombre de moles de carbone du combustible introduit dans la chambre de combustion, est inférieur à l'unité.

40

4. Réacteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le comburant est choisi parmi l'oxygène pur, un mélange d'oxygène et d'azote, un mélange d'oxygène et de gaz carbonique, ou un mélange d'oxygène et autres gaz inertes.

45

5. Réacteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les injecteurs (2, 3, 6, 7) destinés au comburant et au combustible introduisent en outre de la vapeur d'eau.

50

6. Réacteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le combustible est préchauffé, avant son entrée dans la chambre de combustion, entre 100 et 850 °C, et en ce que l'oxydant est préchauffé à chaque entrée entre 100 et 900 °C

55

7. Réacteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'apport global de comburant, défini comme étant le nombre de moles d'oxygène contenu dans le comburant injecté dans le réacteur rapporté au nombre de moles de carbone contenues dans le combustible injecté est compris entre 0,3 et 0,65, et en ce que le même apport relatif à l'introduction de comburant dans ladite chambre de combustion est compris entre 0,45 et 0,75.

55

8. Réacteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'apport de vapeur d'eau dans le réacteur, défini comme le nombre de moles d'eau rapporté au nombre de moles

de carbone, est inférieur à 1,5.

- 5
9. Procédé de conversion de gaz de synthèse consistant à réaliser à l'intérieur d'un unique réacteur :
- une combustion partielle d'un combustible dans une chambre de combustion (1) non catalytique opérant en défaut d'oxydant ; le combustible étant introduit séparément de l'oxydant dans ladite chambre, et
 - une introduction d'oxydant complémentaire au niveau d'un lit catalytique (4) situé en aval de ladite chambre de combustion,
- 10 caractérisé en ce qu'il consiste en outre à introduire du combustible au niveau dudit lit catalytique (4) et en amont de l'oxydant complémentaire du combustible, et en ce que le volume intérieur V de ladite chambre (1) est tel que $V > 0,4D / P$
- D étant le débit total massique entrant dans la chambre exprimé en Kg/s,
P étant la pression régnant à l'intérieur de la chambre exprimée en mégapascals, et
V étant exprimé en mètre cube.

- 15
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est réalisé par un réacteur selon l'une des revendications 1 à 8.

- 20
11. Application du réacteur selon l'une des revendications 1 à 8 ou du procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, à toute fabrication chimique mettant en oeuvre du gaz de synthèse.

12. Application selon la revendication 11, pour la fabrication de l'hydrogène.

- 25
13. Application selon la revendication 11, pour la fabrication d'au moins un hydrocarbure supérieur.

14. Application selon la revendication 11, pour la fabrication du méthanol.

30

35

40

45

50

55

FIG.1

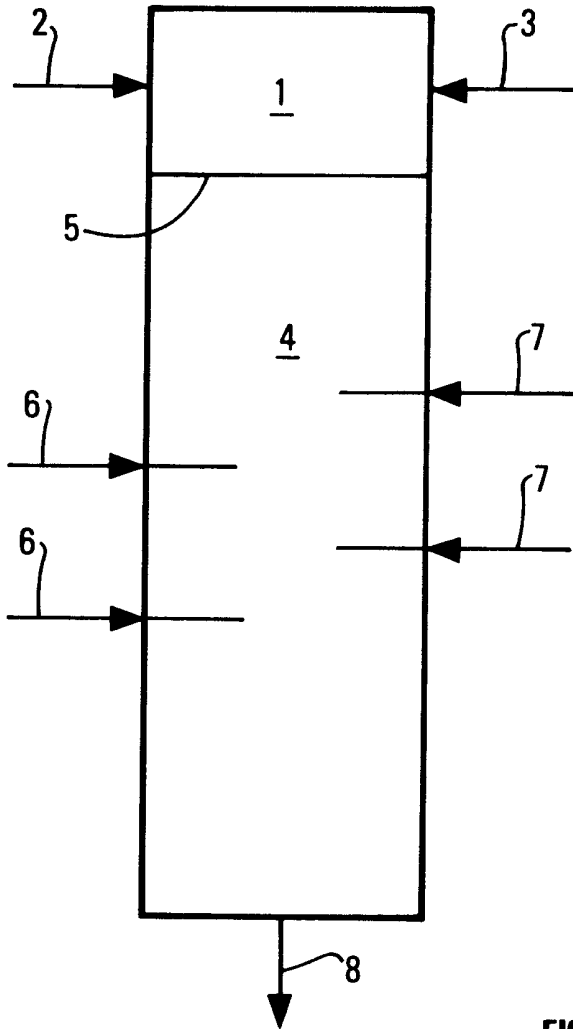


FIG.3

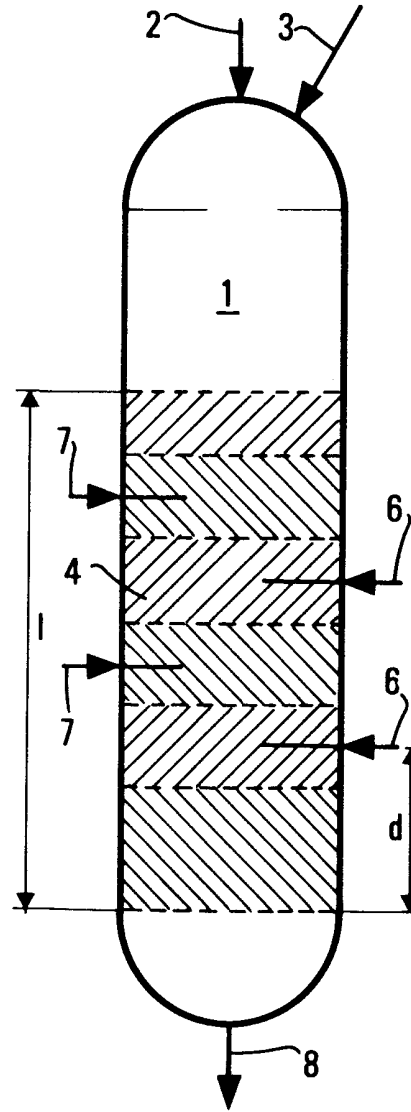
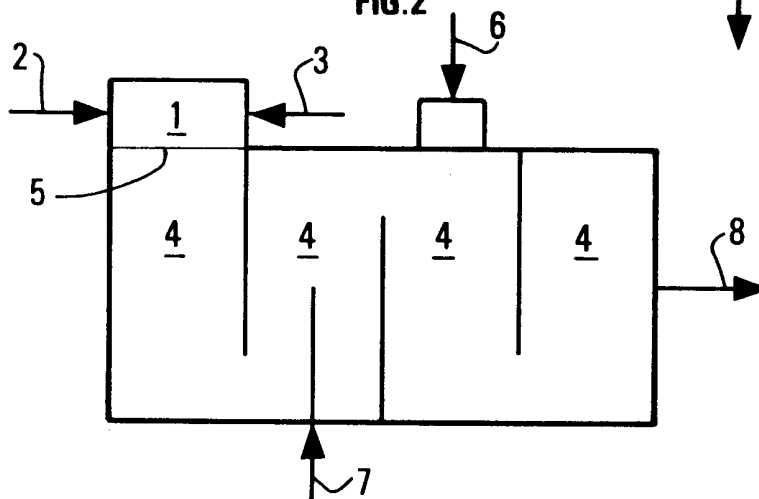


FIG.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 12 0156

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-2 171 596 (G. M. PARKER) ---		C01B3/38
A	EP-A-0 303 438 (DAVY MCKEE CO.) ---		
A	BE-A-489 995 (MONTECATINI) ---		
A	GB-A-775 334 (BASF) ---		
A	BE-A-552 748 (C. OTTO & COMP.) ----- -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C01B
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 JANVIER 1993	Examineur VAN BELLINGEN I.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)