

3846
BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 978.834

Obtention de mélanges de gaz contenant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 11 janvier 1949, à 13^h 59^m, à Paris.

Délivré le 29 novembre 1950. — Publié le 18 avril 1951.

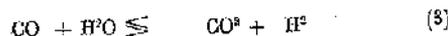
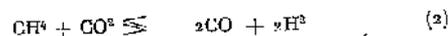
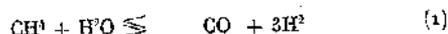
(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 mai 1948, au nom de M. Alexis VOORHIES JR. — Déclaration du déposant.)

La présente invention a trait à un procédé perfectionné permettant de produire des mélanges de gaz contenant du CO et du H² à partir de gaz d'hydrocarbures en les faisant réagir avec de la vapeur et du CO² en présence d'un catalyseur approprié. L'invention a plus particulièrement trait à un procédé pour empêcher la formation de coke sur le catalyseur utilisé dans ce procédé, surtout lorsqu'il sert à l'obtention de mélanges de gaz contenant à la synthèse catalytique d'hydrocarbures normalement liquides et d'autres produits intéressants à partir de CO et de H².

La présente invention sera bien comprise en se reportant à la description qui va suivre avec le dessin à l'appui, dont l'unique figure est un schéma de circulation indiquant comment un appareil ordinaire peut être appliqué à la réalisation de l'invention.

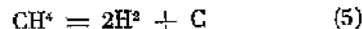
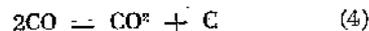
Dans ces dernières années, on a trouvé avantageux de fabriquer des mélanges gazeux contenant du CO et de l'H² en quantités considérables pour répondre aux demandes dans les procédés, en développement rapide, de production d'huiles synthétiques à partir de CO et de H².

La synthèse des hydrocarbures demande des mélanges gazeux présentant un rapport de H² : CO d'environ 0,5-3. On peut depuis longtemps obtenir des mélanges gazeux, contenant du H² et du CO, suivant ces proportions, à partir de gaz d'hydrocarbures, tels que le méthane, sous forme de gaz naturel ou d'autres mélanges de gaz d'hydrocarbures faciles à se procurer par une conversion au moyen de vapeur et de CO² en diverses proportions à des températures d'environ 482-926° C dans une colonne relativement longue et étroite, chauffée extérieurement, contenant des catalyseurs appropriés, tels que le nickel combiné avec des oxydes se réduisant difficilement, tels que la magnésie, la silice et/ou l'alumine, suivant les réactions suivantes :



Les équations ci-dessus montrent que le rapport H² : CO du gaz produit peut être augmenté en augmentant la teneur en vapeur du gaz admis afin de déplacer la réaction d'équilibre (1) à droite et/ou la réaction (3) à gauche. Une augmentation de la teneur en CO² du gaz admis augmentera la teneur en CO du gaz produit suivant les réactions (2) et (3). On peut donc, théoriquement, obtenir des mélanges gazeux contenant du CO et de l'H² dans un rapport quelconque propre à la synthèse, simplement en déterminant le rapport H²O : CO² du gaz admis le plus favorable à la production de CO et H² dans le rapport recherché, et à mettre en contact ledit gaz présentant ce rapport favorable avec du méthane ou similaire à des températures convenables sur les catalyseurs mentionnés plus haut.

En pratique, toutefois, on peut se heurter à de sérieuses difficultés à cause de la formation de carbone qui désactive le catalyseur, augmente la chute de pression et forme obstacle à la fourniture de chaleur à la réaction fortement endothermique, provoquant des interruptions fréquentes dans le procédé. Cette formation de carbone est surtout due à une combinaison des réactions ci-dessous :



La formation de carbone peut être supprimée par une augmentation de la concentration en H²O dans les gaz introduits, ce qui favorise le déplacement de gauche à droite des réactions (1) et (3), l'effet produit étant que CO et CH⁴ formeront du H² et de l'oxyde de carbone plutôt que du carbone selon

les réactions (4) et (5). L'usage d'un excédent de vapeur constitue un moyen efficace de supprimer la formation du carbone, moyen que l'on a longtemps pratiqué dans le reformage catalytique classique du méthane au moyen de la vapeur seule. L'application de ce moyen pour obtenir du gaz de synthèse ayant un rapport $H^2 : CO$ convenable présente, toutefois, l'inconvénient évident qu'une augmentation quelconque de la concentration en vapeur provoquera une augmentation correspondante du rapport $H^2 : CO$ du gaz produit d'après les équations (1) et (3). Il s'ensuit que chaque fois qu'on augmente la concentration en vapeur pour empêcher la formation de carbone, il faut ajouter une quantité correspondante de CO^2 pour favoriser la réaction (3) dans le sens de droite à gauche.

Il convient de noter que cette présentation du mécanisme de réaction constitue une simplification du mécanisme réel de la transformation, surtout étant donné que la vitesse et l'étendue des réactions individuelles indiquées sont très sensibles à la température. Donc, afin de prévenir la formation de carbone, on doit mettre le rapport $H^2O : CO^2$ des gaz admis en corrélation avec la température.

Il résulte de ces conditions qu'il est nécessaire de fournir un fort excédent de vapeur et de CO^2 dans la zone de réaction. D'autre part, l'usage d'un tel excédent de réactifs augmente sensiblement le coût de l'évacuation des produits utiles et du CO^2 du gaz produit et augmente également la quantité de chalcir sensible nécessaire au procédé. Cet excédent devra donc être maintenu aussi bas que possible tout en permettant de supprimer efficacement la formation de carbone.

Antérieurement à la présente invention, on avait trouvé, qu'à des températures relativement élevées d'environ 705-870° C, le CO^2 empêche la formation de carbone, probablement suivant l'équation (4). A des températures d'environ 815-870° C, le CO^2 devient même équivalent au H^2O pour empêcher la formation du carbone. En conséquence, on peut remplacer par du CO^2 une partie sensible de l'excédent en vapeur nécessaire à la suppression du carbone. De cette façon, il faut un excédent total moindre d'oxygène sous forme de H^2O et de CO^2 pour empêcher la formation du carbone et pour régler le rapport $H^2 : CO$ à la température de fonctionnement dans la gamme indiquée ci-dessus. En fait, on a utilisé avec succès, pour prévenir la formation de carbone, environ 60 % de l'excédent total d'oxygène, par exemple 0,6 mol CO^2 total plus 1,15 mol de H^2O total pour 1 mol de CH^4 à 815° C, pour l'obtention d'un gaz présentant un rapport $H^2 : CO$ de 2, et par exemple, 1,6 mol de CO^2 total plus 0,6 mol de H^2O total pour un mol de CH^4 à 815° C pour obtenir un rapport $H^2 : CO$ de 1. Cet excédent d'oxygène est basé sur l'hypothèse qu'un atome effectif d'oxygène dans la molé-

cule de CO^2 est utilisé pour empêcher la formation de carbone.

Grâce à la façon d'opérer décrite ci-dessus, il a été possible de réduire considérablement la formation de carbone dans l'appareil de réaction, et de prolonger sensiblement les intervalles entre les interruptions provoquées par l'opération nécessaire d'enlèvement du carbone. Néanmoins, des quantités sensibles de carbone se forment encore surtout sur les couches du catalyseur situées près de l'entrée des gaz, ce qui nécessite des interruptions plus fréquentes qu'il ne serait souhaitable pour une opération économique. Une suppression plus complète de la formation du carbone pose donc encore un problème primordial dans l'obtention par voie catalytique de gaz de synthèse par le reformage de gaz d'hydrocarbures au moyen de vapeur et de CO^2 . La présente invention réalise un moyen simple pour résoudre ce problème.

Plus récemment, on a montré (ouvrage de Reimer et al, intitulé « Production of synthesis gas by reacting light hydrocarbons with steam and carbon dioxide ». Recueil sur la production de gaz de synthèse, A.C.S., N. Y., 15-19 sept. 1947, pages 85 et suivantes) qu'à une température moins élevée, en particulier à des températures au-dessous de 635° C, le CO^2 non seulement n'arrête pas la formation du carbone mais, au contraire, provoque le dépôt de carbone. Il a été démontré que ceci constitue la raison pour laquelle il se forme encore du carbone sur les couches du catalyseur les plus rapprochées de l'entrée des gaz. Le procédé est normalement réalisé de telle façon que le gaz introduit descend à travers une colonne relativement haute de catalyseur chauffés extérieurement. Afin d'éviter des températures excessives, une température optimum d'environ 705-926° C, suivant la composition choisie des gaz admis et des gaz produits, doit être atteinte dans les couches du catalyseur au voisinage de la sortie du réacteur. En conséquence, les gaz d'entrée doivent passer à travers les couches supérieures du catalyseur à des températures considérablement inférieures, de 482-565° C environ, lesquelles provoquent la formation de carbone causée par la présence de CO^2 .

Suivant la présente invention, cette difficulté peut être éliminée pour ainsi dire complètement en introduisant au moins une partie importante du CO^2 nécessaire pour établir un rapport désirable de $H^2 : CO$ et réaliser un fonctionnement sans formation de coke, avec un faible excédent d'oxygène, dans une zone de catalyseur présentant une température sensiblement supérieure à 634° C et, de préférence, supérieure à 650-705° C environ. De cette façon, la concentration de CO^2 peut être maintenue à un minimum dans ces parties du réacteur dans lesquelles règnent des températures favorisant la formation de carbone par le CO^2 , tout en mainte-

nant une quantité suffisante de CO^2 dans les parties de l'appareil de réaction dans lesquelles le CO^2 est nécessaire pour supprimer la formation de carbone à partir du CO obtenu sur les précédentes couches du catalyseur, suivant les réactions (3), (4) et (5). On peut obtenir ces avantages sans augmenter l'excédent total d'oxygène nécessaire.

On peut utiliser, selon l'invention, les catalyseurs normalement utilisés dans le reformage habituel de gaz d'hydrocarbures, comme le méthane. Des exemples particuliers de catalyseurs de ce genre se composent de 20 % de nickel environ en combinaison avec du kaolin, de l'alumine et/ou de la magnésie. Les autres conditions de la réaction sont, de même, celles d'une opération classique.

Suivant la forme de réalisation préférée de l'invention, la quantité totale de CO^2 que le procédé exige est fournie à des zones de catalyseur présentant des températures sensiblement supérieures à 634°C . L'arrivée du CO^2 peut être partagée entre ces zones de telle façon qu'on introduit du CO^2 additionnel au taux nécessaire pour maintenir des conditions optima dans toutes les zones de catalyseur à température élevée. On peut ajouter, si on le désire, une faible proportion, par exemple environ 5-10 %, de la quantité totale de CO^2 qui est nécessaire, au gaz d'hydrocarbure et/ou à la vapeur avant leur introduction dans le haut du réacteur.

Les gaz admis dans les diverses zones du catalyseur peuvent avoir les compositions suivantes :

RAPPORT H^2 : CO DÉSIRÉ.	0,5	1	2
Température des zones de catalyseur, ° C.....	482-705°/705-815	482-705°/705-815	482-705°/705-815
CH^4 , mols.....	1	1	1
H^2O C_2H_6 mol/mol.....	0,5	0,8	0,15
CO^2 C_2H_6 mol/mol.....	—	—	—
	4	1,6	0,6

On comprendra mieux l'invention d'après la description suivante faite en regard du dessin annexé.

Le système représenté sur l'unique figure du dessin comporte, à titre d'élément essentiel, un tube de reformage ordinaire 20 formé d'un certain nombre de tubes de catalyseur 22, allongés, relativement étroits et verticaux, qui sont disposés dans une enveloppe de réchauffage 24. On peut fournir la chaleur à l'enveloppe de réchauffage 24 par des moyens électriques, par chauffage direct, au moyen de gaz de crnaux, ou par tout autre moyen (non représenté). Les tubes 22 peuvent être remplis d'un catalyseur sous forme de pastilles contenant 20 % de nickel porté par un mélange d'alumine et de kaolin. On expliquera le fonctionnement de cet appareil de reformage suivant l'invention tel qu'il est appliqué, par exemple, à la production d'un gaz de synthèse présentant un rapport H^2 : CO égal à 1, à partir d'un gaz naturel contenant environ 90-95 % de méthane. Il doit être entendu, toutefois, qu'on peut obtenir des gaz de produits de compositions différentes d'une façon sensiblement analogue à partir des mêmes ou de différents gaz d'hydrocarbures.

Lors du fonctionnement, on peut introduire de la vapeur, venant d'une source appropriée quelconque, par la conduite 1 à un dispositif compteur 3, puis, par la conduite 5 à un réchauffeur 7.

On fait arriver du gaz naturel, de préférence désulfuré et contenant environ 92 % de méthane, par la conduite 10; on le fait passer par un appareil compteur 12 approprié et on l'amène ensuite

par la conduite 14 à un réchauffeur 7 dans lequel il est mélangé avec de la vapeur amenée par la conduite 5. Pour les besoins du présent exemple, les taux d'amenée du gaz naturel et de la vapeur devront être réglés de façon que le mélange dans le réchauffeur 7 contienne environ 0,5-0,7 mols de vapeur par mol de CH^4 dans le gaz naturel.

Le mélange gaz naturel-vapeur peut être chauffé dans le réchauffeur 7 jusqu'à environ 538°C électriquement ou par la combustion d'un gaz. On notera, toutefois, que selon la présente invention, un faible degré de chauffage préalable est suffisant et on peut même omettre complètement le préchauffage, étant donné que le danger de formation de carbone dans la partie supérieure du catalyseur est éliminé.

Le mélange préchauffé de gaz naturel et de vapeur est introduit dans le haut des tubes 22 du réacteur par la conduite 16 et le collecteur 18. On peut régler le taux d'arrivée des gaz à environ 100 V/V par heure de CH^4 dans la zone supérieure A du catalyseur contenu dans les tubes 22.

Avec une température maximum des parois des tubes 22 d'environ $870-982^\circ \text{C}$, nécessaire pour établir les températures optima de catalyseur d'environ $760-815^\circ \text{C}$ dans la zone intermédiaire ou inférieure B du catalyseur aux conditions de circulation spécifiées, le catalyseur dans la zone A atteint une température maximum d'environ $593-705^\circ \text{C}$, à laquelle la formation de H^2 et de CO commence sans aucune formation de carbone.

En pénétrant dans la zone inférieure B du cata-

lyseur, qui se trouve à une température supérieure à 705° C et au delà de la limite de formation de carbone par le CO², les réactifs sont mélangés avec le CO² à raison d'environ 1,5-1,7 mols de CO² par mol de CH⁴ fourni à l'origine. Ce CO² peut être introduit dans le système par la conduite 30, mesuré dans le compteur 35, puis amené par la conduite 37 au réchauffeur 39 dans lequel il peut être préchauffé à une température d'environ 705-815° C, électriquement ou par la combustion d'un gaz. Le CO², préalablement chauffé, passe par la conduite 41 au collecteur 43 par lequel il peut entrer dans la zone B du catalyseur en un ou plusieurs points, comme représenté sur le dessin. Si on le désire, on peut faire passer une partie peu importante, par exemple environ 5 à 10 %, de la quantité totale de CO² amenée par la conduite 37, dans la conduite 45 vers la conduite 5, pour être introduit dans l'appareil de chauffage préalable 7 avec la vapeur.

On retire un produit gazeux présentant un rapport H² : CO d'environ 1 à la partie inférieure des tubes 22 par un collecteur 26 et on peut le faire passer par la conduite 28 dans un condensateur 50 dans lequel les constituants condensables, principalement la vapeur en excédent, sont condensés. Les gaz et condensats passent par la conduite 52 dans un séparateur 54 de gaz liquides. Le liquide est évacué à la partie inférieure du séparateur 54 par la conduite 56. Le gaz produit est évacué à la partie supérieure du séparateur 54, par la conduite 58. Sa composition peut être à peu près la suivante :

CO², 15 %;
CO, 41 %;
H², 41 %;
CH⁴, 2 %;
H², 1 %.

On enlève de ce gaz le CO² dans une mesure appropriée, par un lavage au moyen d'une matière alcaline dans un appareil ordinaire (non représenté). Le gaz ainsi obtenu est alors prêt à être utilisé dans une opération de synthèse ou pour tout autre but désiré.

L'installation représentée sur le dessin est susceptible de nombreuses variantes, qui seront évidentes pour ceux versés dans cette technique, sans, pour cela, sortir de l'esprit et de la portée de l'invention. On peut se servir, par exemple, d'autres moyens

que ceux indiqués pour amener la vapeur et pour le chauffage.

La description qui précède et les opérations données à titre d'exemple ont servi à expliquer des réalisations et des applications particulières de l'invention, mais il est entendu qu'elles n'ont nullement un caractère limitatif.

RÉSUMÉ.

Procédé d'obtention de mélanges de gaz renfermant du H² et du CO en proportions appropriées pour la synthèse catalytique des hydrocarbures, en faisant passer des gaz d'hydrocarbures avec de la vapeur et du CO², dans des proportions correspondant à un excédent sensible d'oxygène, à des températures d'environ 482 à 980° C, à travers une longue colonne de catalyseur dont la température augmente dans le sens de la circulation des gaz, procédé caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° On introduit au moins une partie sensible de la quantité totale de CO² nécessaire dans une partie de ladite colonne dont la température est sensiblement supérieure à 634° C;

2° Ladite partie de la colonne présente une température supérieure à environ 650-704° C;

3° Pour produire un mélange gazeux contenant du H² et du CO dans un rapport approximatif de 1 à 1 à partir de gaz consistant essentiellement en méthane, la quantité totale de CO² exigée est d'environ 1,5-1,7 mols par mol de méthane et ladite quantité totale de CO² nécessaire est introduite sensiblement en entier à ladite section de la colonne;

4° Dans le cas où l'on désire que le rapport de H² à CO soit de 2 à 1, la quantité totale de CO² nécessaire est de 0,5-0,7 mols de CO² par mol de méthane;

5° Ladite partie sensible du CO² total est introduite en au moins deux points espacés dans le sens de circulation des gaz;

6° Une proportion peu importante du CO² total exigé est introduite dans une partie du catalyseur dont la température ne dépasse pas sensiblement 634° C.

Société dite : STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SMONNOT, RINTY, BLUNDELL et POST.

