

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: 85400302.7

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 01 B 3/38**

⑳ Date de dépôt: 20.02.85

③① Priorité: 09.03.84 FR 8403791

④③ Date de publication de la demande:  
25.09.85 Bulletin 85/39

⑧④ Etats contractants désignés:  
DE GB IT NL

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

⑦② Inventeur: **Quang, Dang Vu**  
48 bis, Boulevard du Général Leclerc  
F-92200 Neuilly(FR)

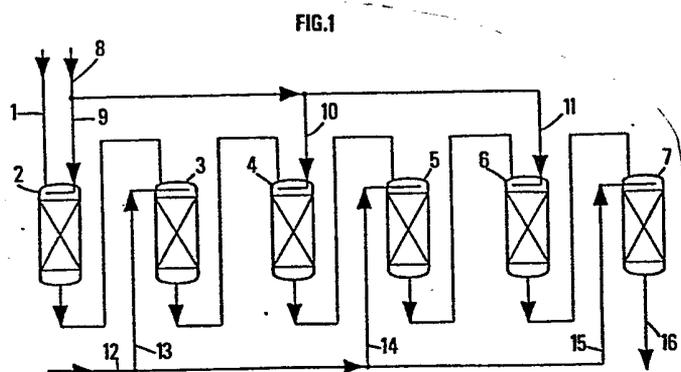
⑦② Inventeur: **Raimbault, Claude**  
résidence de la Source 17-19, rue de Maule  
F-78870 Bailly(FR)

⑦② Inventeur: **Bonifay, Régis**  
21, rue de l'Alma  
F-2600 Asnieres(FR)

⑦② Inventeur: **Le Page, Jean-François**  
13, rue des Primevères  
F-92500 Rueil-Malmaison(FR)

⑤④ Nouveau procédé de fabrication de gaz de synthèse par oxydation indirecte d'hydrocarbures.

⑤⑦ Procédé de fabrication de gaz de synthèse (16) à partir d'hydrocarbure, d'eau, d'oxygène libre et d'un gaz de transfert renfermant de la vapeur d'eau et des oxydes de carbone. On fait traverser au gaz de transfert une succession de lits catalytiques essentiellement adiabatiques (2, 3, 4, 5, 6, 7) et on introduit à chaque entrée de lit catalytique, alternativement, de l'hydrocarbure (9, 10, 11) ou de l'oxygène (13, 14, 15). Le gaz de transfert peut être préparé par combustion vive d'hydrocarbure ou par reformage d'hydrocarbure à la vapeur d'eau.



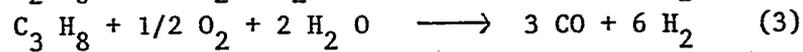
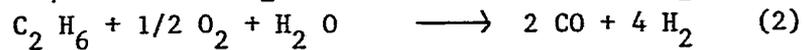
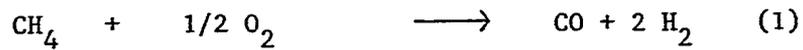
L'invention concerne un procédé de fabrication d'un gaz de synthèse renfermant de l'hydrogène et des oxydes de carbone. Le gaz obtenu peut être utilisé, notamment, pour la synthèse d'alcools primaires.

- 5 Il est connu de fabriquer du gaz de synthèse formé d'hydrogène et d'oxydes de carbone par une oxydation contrôlée de mélanges d'hydrocarbures comme, par exemple, le gaz naturel, le gaz de pétrole liquéfié ou le naphta.

10 L'opération se fait à haute température et en présence de la vapeur d'eau.

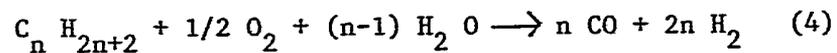
D'un point de vue théorique, l'oxydation contrôlée est particulièrement intéressante dans le cas des gaz de synthèse destinés à la fabrication du méthanol car elle permet, par ajustement de la quantité d'oxygène,  
15 d'obtenir un gaz ayant exactement la stoechiométrie requise par la production de cet alcool.

En effet, par exemple, on peut écrire pour les premiers termes d'hydrocarbures saturés les équations suivantes :



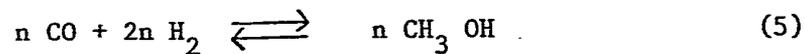
5

Plus généralement, on peut écrire :



10

Rappelons que le méthanol se synthétise selon l'équation :

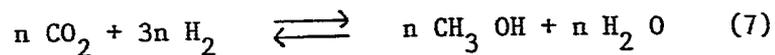


15 En fait les choses sont légèrement plus compliquées car aux températures où l'on fabrique le gaz de synthèse l'eau réagit aussi bien sur les hydrocarbures que sur le CO résultant selon la formule bien connue du gaz à l'eau :



20

Le  $\text{CO}_2$  contenu dans le gaz de synthèse donne ensuite le méthanol selon l'équation :



25

Pour faire de l'oxydation, la méthode la plus sûre et la plus courante est évidemment la combustion à flamme vive soit à l'air soit à l'oxygène pur.

30

Sauf pour la fabrication de l'ammoniac où l'azote constitue un réactif nécessaire, dans le cas des autres gaz de synthèse, on n'utilise exclusivement que de l'oxygène pur.

La combustion vive à l'oxygène pur présente cependant de nombreux inconvénients.

- 5 D'une part, les très hautes températures que donne la flamme posent de nombreux problèmes quant à la tenue du matériau surtout si l'opération doit se faire sous pression élevée.

10 D'autre part, quand l'oxygène est en quantité insuffisante pour transformer stoéchiométriquement le carbone en dioxyde de carbone et l'hydrogène en vapeur d'eau, la combustion est incomplète et l'opération se fait toujours avec production d'une quantité plus ou moins grande de suie (C.P. Marion & J.R. Muenger, AICHE Meeting, 5-9 Avril 1981).

- 15 C'est là raison pour laquelle, dans les procédés d'oxydation partielle courants, on ne descend pas en deçà d'une valeur de 0,7 en ce qui concerne le rapport molécules d'oxygène sur atomes de carbone à brûler (Hydrocarbon processing, Sept 1979, p. 191 - 194).

- 20 Or, quand on examine les équations de (1) à (4), on s'aperçoit que le rapport  $O_2/C$  va de 0,5 pour l'équation (1) à  $1/2n$  pour l'équation (4),  $n$  étant le nombre d'atomes de carbone de la molécule à oxyder.

Une autre voie est l'oxydation catalytique des hydrocarbures.

25

Sous la pression atmosphérique, cette voie est couramment utilisée dans des procédés industriels comme le procédé ONIA - GEGI par exemple.

- 30 Le coût croissant de l'énergie nécessaire à la compression du gaz fabriqué rend actuellement ces procédés peu économiques.

Dans les années 60, des essais de mise sous pression de la voie d'oxydation catalytique, seule capable de respecter la stoéchiométrie du méthanol, furent entrepris.

Réalisés avec de l'oxygène pur, ces essais se sont révélés infructueux, soit à cause des phénomènes d'explosion, soit à cause des phénomènes de bouchages du lit catalytique (Chem. Eng. Prog., Vol. 61, n° 11, p. 85-88, Novembre 1965).

Réalisés avec des mélanges d'air et d'air enrichi, ces essais ont donné naissance aux procédés dits de reformages primaire et secondaire (D.R. Holland & S.W. Wan, Chem. Eng. Prog., Vol. 55 (8), p. 69-74, Août 1963) destinés à la synthèse de l'ammoniac.

Dans ces procédés, pour éviter les phénomènes de bouchages, on réalise le reformage à la vapeur d'eau sur tout ou partie des hydrocarbures avant de mettre en contact l'ensemble avec de l'oxygène, dilué par l'azote de l'air.

Pour rester en-deçà d'une certaine concentration en oxygène, surtout dans le cas où les hydrocarbures sont du genre naphta ou plus lourds, il a été proposé (Brevet U.S. n° 3278452) d'introduire le mélange d'azote et d'oxygène en deux étapes successives.

Récemment, il a été proposé d'appliquer le principe des reformages primaire et secondaire à l'oxygène pur (Brevet français n° 2 372 116).

Une comparaison de la teneur en oxygène du mélange utilisé avec les limites d'explosivité des gaz dans de l'oxygène pur permet de se rendre compte des difficultés potentielles d'une telle application.

Par le procédé de la présente invention, les difficultés inhérentes à la voie d'oxydation catalytique à l'oxygène pur et sous pression sont supprimées.

Le présent procédé de fabrication de gaz de synthèse est défini comme suit :

5 Procédé de fabrication d'un gaz de synthèse, renfermant de l'hydrogène et des oxydes de carbone, à partir d'une charge d'hydrocarbures, d'eau, d'oxygène libre et d'un gaz de transfert renfermant au moins 25 % en volume de vapeur d'eau et au moins 2 % en volume d'au moins un oxyde de carbone choisi dans le groupe formé par le monoxyde de carbone et le  
10 dioxyde de carbone, caractérisé en ce que simultanément :

- On fait traverser au gaz de transfert une succession d'au moins 2, de préférence d'au moins 4 lits catalytiques essentiellement adiabatiques, et

15

- On introduit à chaque entrée successive de lit catalytique, en alternance, soit une fraction d'hydrocarbures soit de l'oxygène, étant entendu que le gaz de transfert, qui doit recevoir l'oxygène ne contient au maximum, au point d'introduction d'oxygène, que 25 % en volume de méthane et 5 % en volume d'hydrocarbures supérieurs, que la quantité d'oxygène introduite à chaque entrée concernée de lit catalytique est inférieure à la quantité susceptible de conduire à un mélange explosif après mélange avec le gaz de transfert, et que le gaz de transfert qui  
20 doit recevoir les hydrocarbures ne contient au maximum, au point d'introduction des hydrocarbures, que 1000 parties par million en volume  
25 d'oxygène libre.

Le procédé est généralement mis en oeuvre :

30 - Sous une pression comprise entre 1 et 50 MPa, de préférence entre 3 et 30 MPa.

- A une température comprise entre 500 et 3000 °C, de préférence entre 700 et 2000 °C.

5 Ainsi, dans le mode opératoire préféré de l'invention, un mélange d'hydrocarbures, divisé en plusieurs fractions, est craqué et oxydé catalytiquement par un gaz dit "gaz de transfert" lui-même réoxydé ultérieurement par de l'oxygène pur, divisé en plusieurs fractions. Les points d'introduction d'hydrocarbures et d'oxygène dans le lit catalytique sont  
10 distincts et alternés et choisis en des points suffisamment éloignés les uns des autres sur le trajet des gaz pour que à aucun moment le mélange gazeux résultant n'ait une concentration très élevée à la fois en éléments combustibles et en oxygène, c'est-à-dire une concentration susceptible de résulter en une explosion ou une décomposition brutale. En tous  
15 points la valeur L de la concentration en oxygène doit être respectée. L sera défini plus loin.

Selon une forme préférée de réalisation du procédé de l'invention, le gaz de transfert constitué le plus souvent par de la vapeur d'eau, des oxydes de carbone, de l'hydrogène et de faibles quantités d'hydrocarbures,  
20 notamment du méthane, après avoir été porté à haute température, est mis en circulation à travers la zone catalytique divisée en plusieurs compartiments et reçoit à l'entrée de chaque compartiment, alternativement et successivement, une partie du mélange d'hydrocarbures avec éventuellement de la vapeur d'eau et une partie de l'oxygène avec éventuellement de la  
25 vapeur d'eau, la charge d'hydrocarbures et l'oxygène étant ainsi divisés chacun en plusieurs parties aliquotes.

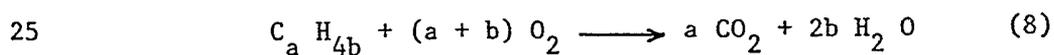
De cette façon, l'oxygène ne se trouve jamais en contact direct avec le mélange d'hydrocarbures frais dont la réaction avec l'oxygène risque  
30 d'être trop violente et de dégénérer soit en explosion soit en décomposition brutale.

Une des caractéristiques du présent procédé tient en ce que le gaz de transfert destiné à être mis en contact direct avec l'oxygène est un mélange, à base de vapeur d'eau et d'oxydes de carbone, pauvre ou ap-  
 5    pauvre en éléments hydrocarbures ; ce gaz ne renferme pas plus de 25 % en volumes de méthane et pas plus de 5 % en volumes d'hydrocarbures supérieurs. De préférence la quantité totale d'hydrocarbures de ce gaz ne dépasse pas 15 % en volumes.

10   Le gaz de transfert peut être obtenu de toute manière connue et par exemple à partir du mélange d'hydrocarbures destiné à la fabrication du gaz de synthèse, soit par combustion vive à l'oxygène, soit par reformage à la vapeur d'eau, soit par l'une et l'autre méthodes utilisées simultanément ou successivement.

15   La combustion vive à l'oxygène est caractérisée en ce que la quantité d'oxygène utilisé à cet effet doit être égale à au moins 0,4 fois la quantité nécessaire pour transformer le carbone du mélange en dioxyde de carbone et l'hydrogène du mélange en vapeur d'eau.

20   En d'autres termes, si on désigne par  $C_a H_{4b}$  la molécule moyenne représentant le mélange d'hydrocarbures et par  $c$  la quantité d'oxygène à utiliser on a :



$$c \geq 0,4 (a + b) \qquad (9)$$

30   Pour tempérer la température de la flamme on injecte de la vapeur d'eau dont le rapport molécules d'eau / atomes de carbone doit être supérieur à 0,5 et de préférence supérieur à 1.

La production de gaz de transfert peut aussi être réalisée, de manière connue, par reformage d'hydrocarbures à la vapeur d'eau de préférence à une pression voisine de celle de fabrication du gaz de synthèse et à une  
 5 température comprise entre 500 et 1000 °C, de préférence entre 600 et 900 °C.

Une autre caractéristique du procédé de l'invention réside dans l'emploi d'oxygène pur (pureté d'au moins 90 %, de préférence au moins 95 %, c'est-à-dire au plus 10%, de préférence au plus 5% d'azote).

10 Sa teneur %/dans le mélange obtenu avec le gaz de transfert ne doit jamais être supérieure à la valeur L obtenue par dérivation de la loi de Le Chatelier selon la formule (10)

$$15 \quad L = \frac{100}{\frac{PH_2}{NH_2} + \frac{PCO}{NCO} + \frac{PCH_4}{NCH_4}} \quad (10)$$

PH<sub>2</sub>, PCO et PCH<sub>4</sub> sont respectivement les proportions d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane du mélange de transfert, définies de façon telle  
 20 que :

$$PH_2 + PCO + PCH_4 = 100 \quad (11)$$

P étant exprimé en volume %.

NH<sub>2</sub>, NCO et NCH<sub>4</sub> sont les concentrations limites inférieures d'explosivité de respectivement, l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le méthane dans de l'oxygène pur données par exemple par le livre "Les mélanges explosifs", édition Institut National de Sécurité n° 335, p. 128, Sept. 1964.

Limites inférieures d'explosivité :

Hydrogène	4,65 volumes pour cent
30 Oxyde de carbone	15,50 volumes pour cent
Méthane	5,15 volumes pour cent

D'autres caractéristiques sont précisées dans la description qui suit.

35 Les figures 1 à 5 illustrent l'invention.

Les figures 1 et 2 représentent des schémas de procédé utilisant un lit catalytique réparti entre des réacteurs distincts.

Les figures 3, 4 et 5b représentent en coupe longitudinale des réacteurs contenant la totalité du catalyseur.

La figure 5a est une coupe transversale du réacteur de la figure 5b.

Dans l'unité de fabrication de gaz de synthèse représentée par la figure 1, le gaz de transfert est amené par le conduit 1. Il est sous pression et a été préchauffé.

Du conduit 1, il passe successivement dans les enceintes 2, 3, 4, 5, 6 et 7, contenant chacune, un lit de catalyseur de reformage à la vapeur d'eau, par exemple un catalyseur au nickel déposé sur support réfractaire, par exemple l'alumine. D'autres catalyseurs sont décrits, par exemple, dans le brevet U.S. 3 278 452.

Le mélange d'hydrocarbures destiné à la fabrication du gaz de synthèse, préalablement conditionné en pression et température et contenant de la vapeur d'eau pour éviter les dépôts éventuels de carbone et de suie, est introduit par le conduit 8 et réparti par les conduits 9, 10, et 11 dans les enceintes 2, 4 et 6.

Dans ces enceintes, grâce à la température élevée et sous l'action du catalyseur, il se réalise un réarrangement moléculaire ayant pour effet de transformer les hydrocarbures en hydrogène, oxydes de carbone et méthane. Essentiellement, l'oxygène du dioxyde de carbone et de l'eau réagit avec le carbone des hydrocarbures pour donner du monoxyde de carbone et libérer de l'hydrogène.

La transformation est endothermique et les gaz sortent à des températures beaucoup plus basses que celles qu'ils ont à l'entrée des lits catalytiques.

A la sortie de ces lits, ils sont mélangés avec de l'oxygène amené par le conduit 12 et réparti par les conduits 13, 14 et 15.

- 5 L'oxygène détruit le méthane résiduaire contenu dans le gaz de transfert, suroxyde le monoxyde de carbone et réagit avec l'hydrogène pour donner de l'eau.

L'opération est catalysée par les lits catalytiques contenus dans les enceintes 3, 5 et 7. Cette opération a pour effet de réchauffer les gaz qui finalement sortent par le conduit 16 où pratiquement tous les hydrocarbures introduits par le conduit 8 et tout l'oxygène introduit par le conduit 12 ont disparu.

- 15 Au total tout se passe comme si les hydrocarbures du conduit 8 avaient été oxydés par l'oxygène du conduit 12 mais on voit que, par le procédé de l'invention, l'oxygène est toujours à une teneur faible et n'est jamais en contact substantiel direct avec les hydrocarbures frais dont la trop forte réactivité a toujours tendance à dévier les réactions soit  
20 vers l'explosion soit vers la décomposition brutale, par exemple, en noir de carbone ou en suie.

Sur la figure 1 on a supposé que le gaz de transfert ne contenait pratiquement pas d'hydrocarbures et on a commencé l'opération avec un reformage à la vapeur d'une partie des hydrocarbures à transformer.  
25

Il va sans dire que l'ordre d'introduction peut être inversé et, sur la figure 2 on a représenté un cas où le gaz de transfert renfermait suffisamment de méthane (ou autres hydrocarbures) pour absorber une partie de l'oxygène ; celui-ci a donc été injecté en premier sur le lit catalytique de l'enceinte 2. Dans ce cas les conduits 9, 10 et 11 aboutissent respectivement aux enceintes 3, 5 et 7 et les conduits 13, 14 et 15 aux  
30 enceintes 2, 4 et 6.

Sur les figures 1 et 2 on a représenté six enceintes catalytiques renfermant chacune un lit catalytique. Le nombre des lits peut varier de 2 à 30, de préférence de 4 à 20, sans que cela sorte du procédé de l'invention.

Sur ces figures, les lits catalytiques, au nombre d'au moins 2, de préférence d'au moins 4, sont enfermés dans des enceintes distinctes et séparées.

10

Il se comprend aisément que dans la réalisation du procédé de l'invention, ces lits peuvent être enfermés dans une même enceinte et disposés comme sur les figures 3 ou 4, par exemple, où, aux mêmes numéros de référence, correspondent les mêmes éléments que dans les figures 1 et 2.

15

Une réalisation préférée du procédé de l'invention consiste à utiliser le réacteur longitudinal représenté par les figures 5a et 5b (demande de brevet français n° 2.527.097).

#### 20 Exemple 1 (figure 1)

Pour fabriquer du gaz de synthèse on part de 7,2 moles de  $\text{CH}_4$  (conduit 8) et de 2 moles d'oxygène (conduit 12) et on dispose d'un gaz de transfert composé d'une mole de dioxyde de carbone et de 22 moles d'eau vapeur (conduit 1).

25

Les gaz sont sous une pression de 5 MPa.

Le gaz de transfert est porté à 1500 °C.

30

Le gaz de transfert est mélangé d'abord avec 3,2 des 7,2 moles de méthane et avec 1,5 moles d'eau portées au préalable à 750 degrés centigrades (conduit 9).

Le mélange passe sur le lit catalytique placé dans l'enceinte 2 et contenant un catalyseur à base de nickel sur alumine.

- 5 En sortie, on obtient 33,6 moles de gaz dont la température est de 870°C environ et dont la composition est approximativement la suivante en volumes :

	CO	:	4,7
	CO <sub>2</sub>	:	7,1
10	H <sub>2</sub>	:	30,7
	CH <sub>4</sub>	:	0,7
	H <sub>2</sub> O	:	<u>56,8</u>
			100,0

- 15 Les gaz passent de l'enceinte 2 dans l'enceinte 3, et reçoivent 0,7 des 2 moles d'oxygène dilué dans 0,35 mole de vapeur d'eau (conduit 13).

En sortie de l'enceinte 3, la température des gaz, sous l'effet de l'oxydation, est remontée à 1070 °C et leur composition devient en  
20 volumes pour cent :

	CO	:	5,9
	CO <sub>2</sub>	:	6,3
	H <sub>2</sub>	:	27,2
25	CH <sub>4</sub>	:	100 parties par million
	H <sub>2</sub> O	:	60,6

On continue ainsi avec le reste des gaz, soit :

- 30 2 moles de CH<sub>4</sub> et 1 mole d'eau dans 10  
2 moles de CH<sub>4</sub> et 1 mole d'eau dans 11  
0,7 mole d'oxygène et 0,35 mole d'eau dans le conduit 14  
0,6 mole d'oxygène et 0,3 mole d'eau dans le conduit 15

Au cours de ces injections après chaque introduction et craquage du méthane sur le lit catalytique la température est ramenée à 870 °C environ. L'injection et la réaction de l'oxygène par contre font remonter la température à 1070 °C après la 1ère injection, à 990 °C après la deuxième et 930 °C après la troisième.

La teneur du méthane qui est remontée à 5 ou 6 % lors de chaque introduction de ce gaz redescend ensuite par reformage à environ 1,8 % à la sortie de l'enceinte 4 et à environ 2,7 % à la sortie de l'enceinte 6.

Après chaque oxydation, la teneur du méthane diminue encore jusqu'à 0,2 % à la sortie de l'enceinte 5 et jusqu'à 1 % environ à la sortie de l'enceinte 7. Il est à noter que, aux endroits où on introduit le méthane, la teneur résiduaire de l'oxygène est pratiquement indosable.

En définitive les gaz sortent par 16 à une température de 930 degrés centigrades.

Après condensation d'eau, on obtient 26,7 moles de gaz dont la composition approximative est la suivante (en pour cent en volumes) :

	CO	:	16,0
25	CO <sub>2</sub>	:	12,8
	H <sub>2</sub>	:	69,3
	CH <sub>4</sub>	:	<u>1,9</u>
			100,0

30

On notera que le rapport  $H_2 / (2 CO + 3 CO_2)$  est égal à 0,984, donc très voisin de la stœchiométrie de synthèse du méthanol.

Exemple 2

5 Pour faire sensiblement le même gaz de synthèse, on part cette fois ci de 8,2 moles de CH<sub>4</sub> et de 4 moles d'oxygène.

On en prélève 1 mole de CH<sub>4</sub> et 2 moles d'oxygène qu'on envoie séparément sur un brûleur, de manière à former le gaz de transfert.

10 Pour limiter la température à 1500 °C, on envoie en même temps dans la chambre de combustion 20 moles d'eau et on obtient en sortie un gaz de transfert sensiblement identique à celui dont on dispose au départ dans l'exemple 1.

15 Sur le restant des gaz (7,2 moles de CH<sub>4</sub> et 2 moles d'oxygène) on procède de façon identique à celle décrite dans l'exemple 1.

Exemple 3 (figure 2)

20 On dispose de 1500 k moles/h de gaz naturel (conduit 8), de 1320 k moles / h d'oxygène (conduit 12) et d'un débit de 11200 k moles par heure d'un gaz de transfert dont la composition est approximativement la suivante en volumes pour cent :

25	CO	:	5,0
	CO <sub>2</sub>	:	6,4
	H <sub>2</sub>	:	36,6
	CH <sub>4</sub>	:	8,5
	H <sub>2</sub> O	:	<u>43,5</u>
			100,0

30

Le gaz est introduit dans le conduit 1 sous 5 MPa à 800 degrés centigrades. Il est envoyé (figure 2) dans l'enceinte 2 qui reçoit également 440 des 1320<sup>s</sup> k moles / h d'oxygène provenant du conduit 13.

L'enceinte 2 contient un catalyseur de même nature que dans les exemples 1 et 2.

- 5 Le reste de l'oxygène alimenté par le conduit 12 est réparti par moitié entre les conduits 14 et 15.

A la sortie de l'enceinte 2 le gaz se trouve à 920 °C avec la composition suivante en volumes :

10

	CO	:	9,3
	CO2	:	6,3
	H2	:	42,5
	CH4	:	2,1
15	H2O	:	<u>39,8</u>
			100,0

- Le gaz ainsi réchauffé et oxydé va servir à réarranger les 500 des 1500 k moles/h de gaz naturel. Ces 500 k moles/h sont amenées par le conduit 20 dérivé 9 débouchant dans l'enceinte 3.

Le gaz naturel d'appoint a la composition volumique approximative suivante :

25	CO2	:	1,80
	CH4	:	82,65
	C2H6	:	13,95
	C3H8	:	<u>1,60</u>
			100,00

30

Le reste du gaz naturel d'appoint (1000 k moles/h) est réparti par moitié entre les conduits 10 et 11.

A la sortie de l'enceinte 3, sous l'effet du lit catalytique et grâce à la chaleur et l'oxygène combiné apporté par le gaz de transfert provenant de l'enceinte 2, les molécules d'hydrocarbures apportées par le conduit 5 sont transformées en H<sub>2</sub> et oxydes de carbone et on obtient 13200 k moles/h de gaz dont la composition volumique approximative est la suivante :

	CO	:	8,8
	CO <sub>2</sub>	:	6,6
10	H <sub>2</sub>	:	41,8
	CH <sub>4</sub>	:	5,9
	H <sub>2</sub> O	:	<u>36,9</u>
			100,0

15 La température des gaz est tombée à 870 °C.

On continue ainsi à travers les lits catalytiques des enceintes 4, 5, 6 et 7 avec successivement 440 k moles/h d'oxygène (conduit 14), 500 k moles/h de mélange d'hydrocarbures (conduit 10), 440 k moles/h d'oxygène (conduit 15) et enfin les 500 dernières k moles/h de mélange d'hydrocarbures (conduit 11).

Les températures sont remontées à 920 °C après la première injection d'oxygène, à 990 °C, après la deuxième et à 1060 °C après la dernière.

25

Elles retombent à 870 °C après la première injection de gaz naturel, à 920 °C après la deuxième et à 960 °C après la troisième et dernière.

Au point de vue composition, si l'injection de gaz naturel n'affecte pratiquement pas les teneurs en CO et CO<sub>2</sub>, les injections d'oxygène font passer la teneur du CO de 5 % à 9 % après la première injection, de 9 % à 12 % après la deuxième et de 12 % à 15 % après la dernière. Le CO<sub>2</sub> par contre reste toujours aux alentours de 5 à 6 %.

30

La teneur du méthane est divisée par un facteur de 4 à 6 après chaque introduction d'oxygène. Elle diminue de 1 à 2 point par contre après chaque passage sur les lits de reformage.

5

Les gaz sortent finalement par le conduit 16 à une température de 960 °C environ.

Après condensation et élimination de l'eau, on obtient 12000 k moles/h d'un gaz de synthèse dont la composition en volumes est environ la suivante :

	CO	:	20,8
	CO <sub>2</sub>	:	8,3
	H <sub>2</sub>	:	67,0
15	CH <sub>4</sub>	:	<u>3,9</u>
			100,0

On note que le rapport représentatif de la stœchiométrie de synthèse du méthanol  $H_2/(2CO + 3CO_2)$  est égal à 1,008 soit pratiquement la valeur théorique.

20

#### Exemple 4

On dispose cette fois ci de 3400 k moles/h du même gaz naturel que dans l'exemple 2 et de 1320 k moles/h d'oxygène.

25

On prélève 1900 k moles/h du gaz naturel qu'on envoie à travers les tubes remplis de catalyseur d'un four de reformage en présence de 6800 k moles/h de vapeur d'eau. On opère sous 5 MPa et à 800 °C.

En sortie on obtient 11200 k moles/h d'un gaz dont la composition est celle d'un gaz de transfert utilisé dans l'exemple 3.

30

Sur les 1320 k moles/h d'oxygène et les 1500 k moles/h de gaz naturel restant, on procède de façon identique à l'exemple 3.

REVENDICATIONS

5

1. Procédé de fabrication d'un gaz de synthèse, renfermant de l'hydrogène et des oxydes de carbone, à partir d'une charge d'hydrocarbures, d'eau, d'oxygène libre et d'un gaz de transfert renfermant au moins 25% en volume de vapeur d'eau et au moins 2 % en volume d'au moins un oxyde de carbone choisi dans le groupe formé par le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, caractérisé en ce que, simultanément :

10

- On fait traverser au gaz de transfert une succession d'au moins 2 lits catalytiques essentiellement adiabatiques, et

15

- On introduit à chaque entrée successive de lit catalytique, en alternance, soit une fraction de la charge d'hydrocarbures soit une fraction du débit d'oxygène, étant entendu que le gaz de transfert, qui doit recevoir l'oxygène ne contient au maximum, au point d'introduction d'oxygène, que 25 % en volume de méthane et 5 % en volume d'hydrocarbures supérieurs, que la quantité d'oxygène introduite à chaque entrée concernée de lit catalytique est inférieure à la quantité susceptible de conduire à un mélange explosif après mélange avec le gaz de transfert, et que le gaz de transfert qui doit recevoir les hydrocarbures ne contient au maximum, au point d'introduction des hydrocarbures, que 1000 parties par million en volumes d'oxygène libre.

20

25

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les opérations se font sous une pression de 1 à 50 MPa et à une température comprise entre 500 et 3000 °C.

30

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on opère avec une charge d'hydrocarbures de formule moléculaire moyenne  $C_aH_4b$  et en ce que le gaz de transfert est obtenu par combustion vive, en présence de vapeur d'eau, d'une fraction de la charge d'hydrocarbures, la combustion se faisant à l'oxygène d'une pureté supérieure à 90 % en volumes et sous des conditions telles que la quantité moléculaire d'oxygène soit au moins égale à 0,4 fois la somme (a + b) et que le rapport moléculaire  $H_2O$  sur atome de carbone soit supérieur à 1.

10

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz de transfert est obtenu par reformage à la vapeur d'eau d'une fraction de la charge d'hydrocarbures, le reformage se faisant pratiquement sous la même pression que celle de la fabrication du gaz de synthèse et à une température comprise entre 500 et 1000 °C.

20

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le nombre de lits catalytiques est d'au moins 4.

25

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxygène est introduit à l'entrée des lits de numéro d'ordre impair et l'hydrocarbure à l'entrée des lits de numéro d'ordre pair.

30

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est introduit à l'entrée des lits de numéro d'ordre impair et l'oxygène à l'entrée des lits de numéro d'ordre pair.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les opérations se font sous une pression de 3 à 30 MPa et à une température comprise entre 700 et 2000 °C.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que chaque fraction d'oxygène est telle que le pourcentage en volume d'oxygène dans le mélange de ladite fraction avec le gaz de transfert est inférieur à L défini par la relation :

$$L = \frac{100}{\frac{PH_2}{NH_2} + \frac{PCO}{NCO} + \frac{PCH_4}{NCH_4}}$$

où  $PH_2$ ,  $PCO$  et  $PCH_4$  sont respectivement les proportions d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane, telles que  $PH_2 + PCO + PCH_4 = 100$  et  $NH_2$ ,  $NCO$  et  $NCH_4$  sont les concentrations limites % d'explosivité de respectivement l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le méthane.

PL.I.2

FIG.1

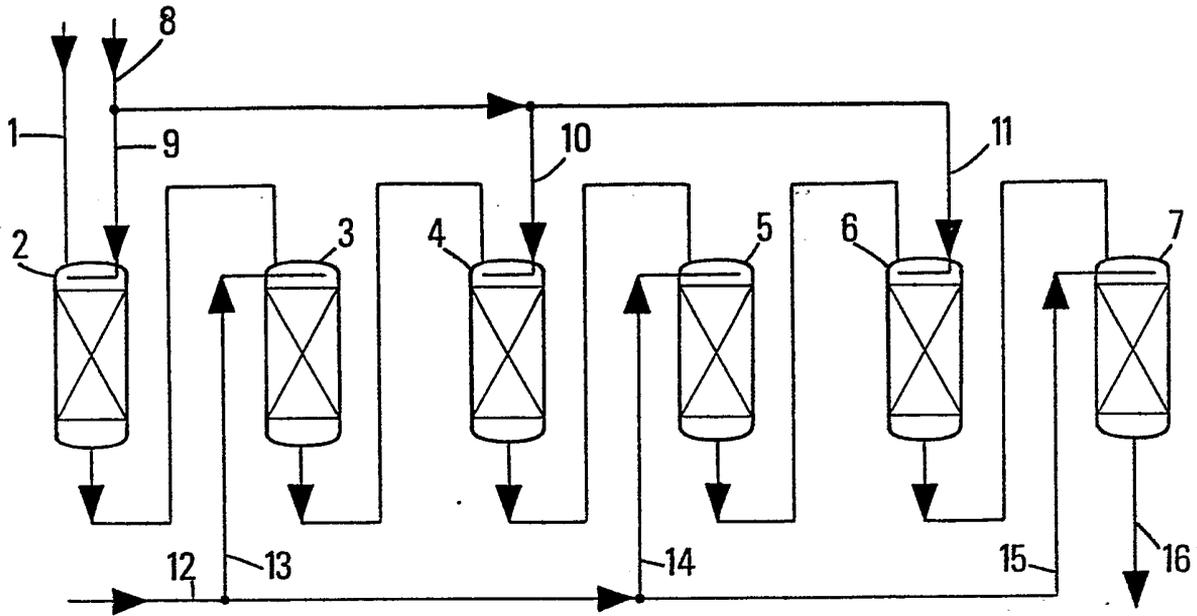


FIG.2

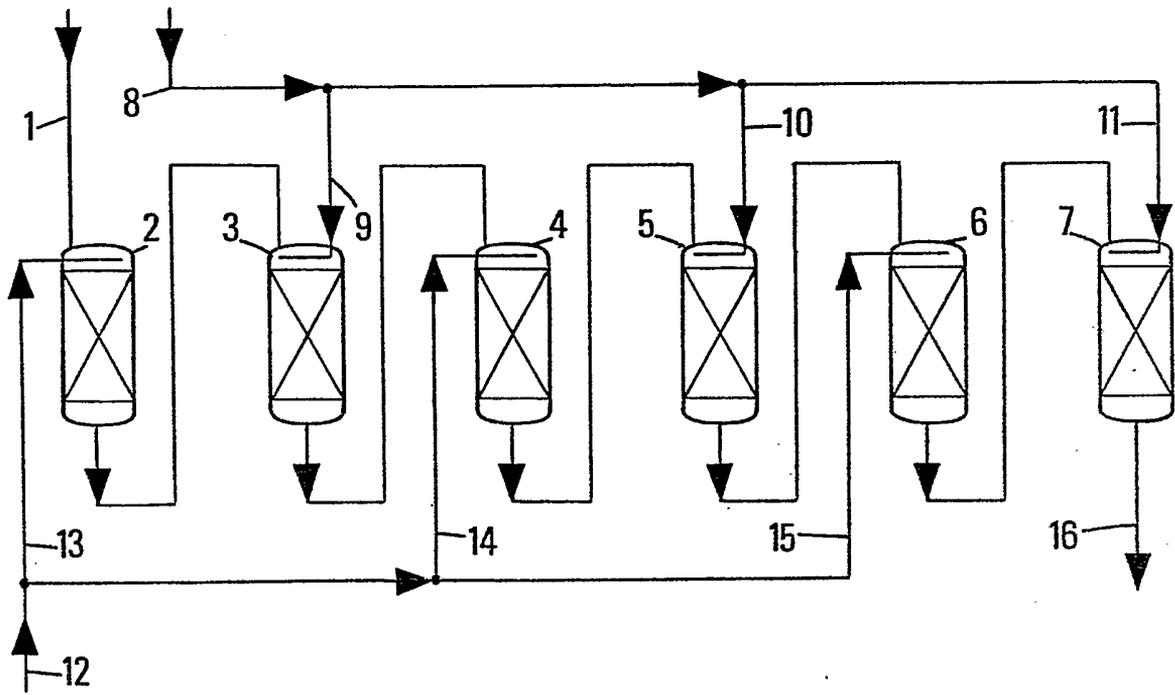


FIG.3

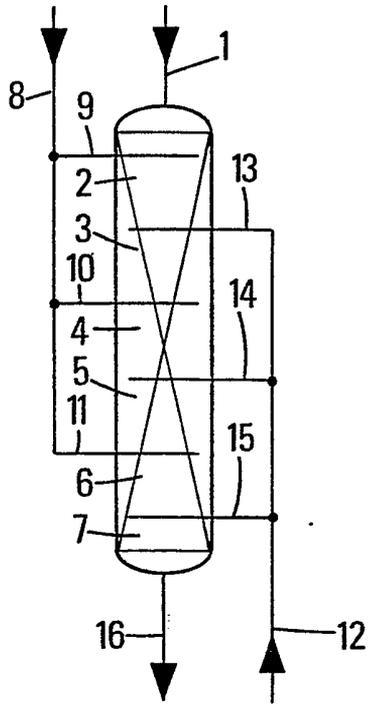


FIG.4

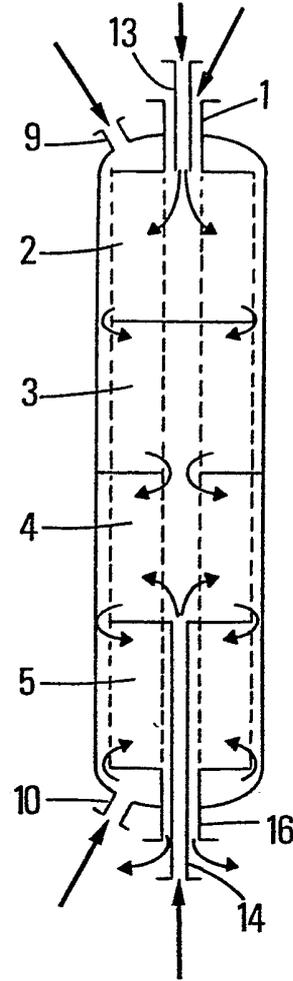


FIG.5A

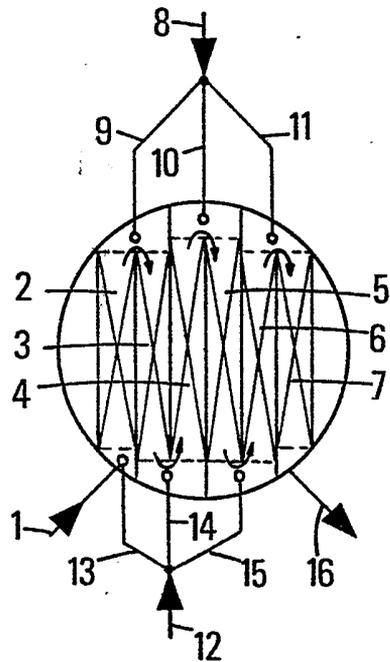
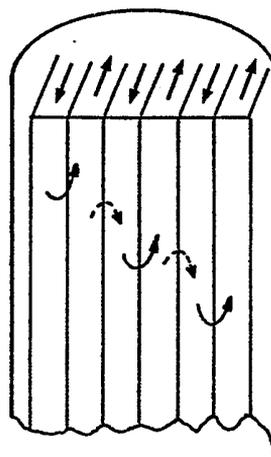


FIG.5B





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.4)
A, D	US-A-3 278 452 (VORUM)  -----		C 01 B 3/38
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 01 B 3/38
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-05-1985	Examinateur VAN BELLINGEN I.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			