

MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. I.

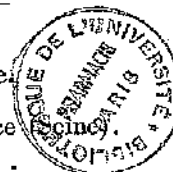
N° 976.553

Procédé pour la fabrication d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE résidant en France

Demandé le 18 avril 1942, à 13^h 30^m, à Paris.

Délivré le 1^{er} novembre 1950. — Publié le 20 mars 1951.



2552

On a souvent proposé de convertir, au moyen de vapeur d'eau, de gaz carbonique ou d'oxygène, avec ou sans le concours de catalyseurs, les hydrocarbures gazeux, le méthane en particulier, en un gaz riche en hydrogène et oxyde de carbone. Le gaz ainsi obtenu peut être utilisé pour divers usages industriels.

Pour les besoins de la synthèse ammoniacale, la teneur en méthane du gaz converti doit être particulièrement faible. Il est alors nécessaire, malgré l'emploi de catalyseurs, de pratiquer la conversion à une température élevée, égale ou même supérieure à 900°. Comme les conversions par la vapeur d'eau et le gaz carbonique sont des réactions très fortement endothermiques, leurs réalisations industrielles sont dans ces conditions particulièrement onéreuses.

Pour éviter une marche alternée, on est conduit, en effet, à assurer l'apport des calories nécessaires par un chauffage intense, par l'extérieur, des tubes porte-catalyseurs. Ceux-ci doivent par conséquent être construits en acier spécial et leur diamètre doit rester faible. L'installation est alors très difficile et coûteuse. Par ailleurs le rendement thermique reste toujours assez médiocre et le chauffage exige une quantité relativement importante de gaz combustible.

L'emploi d'oxygène donne lieu au contraire à une réaction exothermique et apparaît ainsi comme séduisant. Mais il comporte en réalité un certain nombre d'inconvénients tels que formation de noir de fumée, mauvaise tenue du catalyseur d'oxydation, dangers d'explosion dans le four à catalyse, etc.

La présente invention a pour objet un procédé qui permet d'effectuer la conversion du méthane par l'oxygène dans des conditions telles que le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone renferme moins de 0,5 % de méthane, et qui ne présente pas les inconvénients précités.

Dans son principe essentiel l'invention consiste à réaliser la conversion en deux temps :

a. Combustion complète d'une partie du méthane, exothermique, avec production de gaz carbonique et de vapeur d'eau (réaction I);

b. Conversion proprement dite, endothermique, du méthane restant par les gaz oxydants, gaz carbonique et vapeur d'eau, libérés par la première réaction (réaction II).

La première réaction ne peut être assurée de façon satisfaisante que sous la forme d'une combustion hétérogène et sans flamme; il a été trouvé que ce résultat pouvait être atteint grâce à des empilages compacts et à l'action d'un catalyseur d'oxydation.

La seconde est obtenue sans chauffage extérieur, grâce au réglage convenable de la composition du mélange de méthane et d'oxygène.

Ainsi, dans le présent procédé, l'oxygène et le méthane, réchauffés ou non au préalable, débouchent au sein d'un empilage très compact renfermant un catalyseur d'oxydation. La réaction I s'effectue alors très rapidement, sans formation de noir de fumée et dans des conditions de régularité remarquables.

Les produits de la réaction et le méthane en excès passent ensuite sur un catalyseur de conversion, maintenu à température convenable et la réaction II s'effectue avec un excellent rendement.

Le régime de marche est réglé par la nécessité de maintenir les catalyseurs à des températures convenables. La quantité de chaleur dégagée par la réaction doit être suffisante pour assurer, sans aucun appoint, une conversion satisfaisante, c'est-à-dire un taux de méthane résiduel assez faible. Suivant l'appareillage adopté, particulièrement le mode de récupération des chaleurs sensibles, le débit d'oxygène peut varier sensiblement et dépasser 50 % de celui du méthane.

On peut utiliser dans ce procédé la plupart des catalyseurs d'oxydation connus. Les métaux de la famille du platine et ce métal lui-même, à l'état de fils, de toiles, ou bien dispersés sur un support réfractaire, sont particulièrement recommandables. Ils offrent l'avantage de posséder une grande activité et aussi de pouvoir supporter sans danger des températures élevées.

L'aménagement du four à catalyse peut varier notablement suivant les circonstances. L'empilage

peut être constitué soit par des matériaux inertes, soit par des grains de catalyseur de conversion. Le catalyseur d'oxydation peut être, soit disposé au sein de l'empilage, soit dispersé sur des grains de catalyseur de conversion. On obtient dans ce dernier cas un catalyseur mixte très efficace.

Ce procédé s'applique d'une façon particulièrement avantageuse au traitement des produits renfermant certaines catégories d'hydrocarbures dont la température de décomposition est peu élevée. On sait, en effet, que par suite des dépôts de noir de fumée le chauffage de ces produits jusqu'aux températures élevées nécessaires pour la conversion présente de grandes difficultés. Dans le procédé suivant l'invention ces inconvénients ne sont plus à craindre. En effet le catalyseur d'oxydation fonctionnant à température peu élevée, 400° par exemple avec le platine, le réchauffage des gaz, d'ailleurs nullement nécessaire, ne présente aucune difficulté. Au contact du catalyseur, les hydrocarbures en excès se trouvent portés brutalement à haute température, en présence de vapeur d'eau et de gaz carbonique, dans des conditions telles que la formation de carbone libre ne peut avoir lieu.

Le procédé faisant l'objet du présent brevet n'est pas limité à l'emploi d'oxygène pur. Il est applicable également à l'air et à l'air suroxygéné. Une marche particulièrement intéressante peut être réalisée avec l'air suroxygéné contenant 30 à 40 % d'oxygène utilisé dans des conditions telles que le gaz sortant renferme la quantité d'azote nécessaire à la fabrication d'ammoniac synthétique.

Le nouveau procédé s'applique encore au cas où on utiliserait comme gaz oxydant non plus l'oxygène ou l'air, mais encore des mélanges renfermant à la fois de l'oxygène et d'autres agents oxydants.

Un des principaux avantages du procédé suivant l'invention est d'éviter le chauffage externe des tubes porte-catalyseurs. Cependant, on peut être amené, dans certaines conditions particulières, par exemple pour utiliser des calories disponibles ou pour économiser de l'oxygène, à faire un apport de chaleur par l'extérieur. On réalise encore dans ce cas, par le nouveau procédé, la meilleure utilisation de la combustion interne.

Les gaz convertis sortent du four de catalyse à une température très élevée, 350° ou plus. Leur chaleur sensible peut être utilisée pour différents usages (réchauffage des gaz, vapeur, etc.). Pour la synthèse ammoniacale, il est cependant avantageux de ne pas pousser cette récupération au-dessous de la température la plus favorable à la conversion catalytique de l'oxyde de carbone. Le procédé de l'invention prévoit donc dans ce cas trois catalyses successives.

A titre d'exemple et pour bien faire comprendre comment l'invention peut être réalisée, on va décrire ci-dessous l'application du procédé avec un dispositif particulier. Le dessin annexé est une coupe verticale, schématique, d'un four à catalyse construit en matériaux réfractaires. Les flèches indiquent le sens de circulation des gaz.

Le mélange gazeux, non réchauffé au préalable, débouche par les tuyaux 1 au sein d'un empilage très compact constitué par des tessons de porcelaine. Cet empilage remplit la partie inférieure tronconique 2 du four. En 3 les gaz rencontrent de l'amiante platinée et la combustion s'opère. Les produits de la réaction traversent ensuite un catalyseur au nickel 4 et la conversion se produit. Les gaz convertis, après avoir cédé une partie de leur chaleur sensible dans des échangeurs de température, sont utilisés pour la synthèse de l'ammoniac.

Le four a un diamètre de 2 m, le volume de catalyseur au nickel est de 1 m³. Avec un débit horaire de 1 000 m³ de méthane et de 520 m³ d'oxygène on produit à l'heure près de 3 000 m³ d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone contenant moins de 0,5 % de méthane résiduel.

La réaction est amorcée par un chauffage de l'amiante platinée vers 500°. Aucun apport de chauffage extérieur n'est ensuite nécessaire.

RÉSUMÉ :

1° Un procédé de conversion des hydrocarbures, par l'oxygène ou les gaz en contenant, conduisant à un gaz riche en oxyde de carbone et en hydrogène renfermant suffisamment peu de méthane pour pouvoir, par des procédés connus, être transformé en hydrogène propre à la synthèse de l'ammoniac, et présentant les caractéristiques suivantes :

a. La conversion est opérée en deux phases au contact de deux catalyseurs différents;

b. La première phase, correspondant à la combustion complète d'une partie du méthane, est réalisée sans flamme, grâce à un empilage compact et en présence d'un catalyseur d'oxydation;

c. La seconde phase correspond à la conversion du méthane restant par les gaz oxydants, gaz carbonique et vapeur d'eau, obtenus dans la première phase;

d. La chaleur dégagée dans la première phase est suffisante pour assurer la bonne marche de la seconde, sans apport supplémentaire de chaleur.

2° Un mode de réalisation particulier du procédé suivant l'invention.

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE.

Par procuration :

BREYER.

