

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 15. — Cl. 3.

N° 770.608

2550

Procédé de réaction de l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau.

Société dite : OESTERREICHISCHE AMERIKANISCH MAGNESIT AKTIENGESELLSCHAFT
résidant en Autriche.

Demandé le 23 mars 1934, à 16^h 36^m, à Paris.

Délivré le 2 juillet 1934. — Publié le 17 septembre 1934.

(Demande de brevet déposée en Autriche le 24 mars 1933. — Déclaration du déposant.)

La réaction de l'oxyde de carbone (ou bien des gaz contenant de l'oxyde de carbone) avec la vapeur d'eau doit donner, d'après l'équation :

5
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10.400 \text{ cal.}$$

— dite l'équilibre au gaz à l'eau — comme produits finaux, de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Les valeurs des constantes
10 d'équilibre sont connues pour les températures comprises dans les limites de 300° à 1.000°. Ces valeurs montrent que les éléments les plus stables de l'équilibre du gaz à l'eau sont, aux températures plus basses, l'acide carbonique et l'hydrogène et, aux
15 températures plus hautes, l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau. La technique s'était toujours efforcée à choisir la température de réaction aussi basse que possible lorsqu'on voulait obtenir de l'hydrogène comme
20 produit final. Étant donné cependant qu'avec la température décroissante, l'établissement de l'équilibre se ralentit toujours davantage jusqu'à cesser complètement, il est nécessaire d'accélérer la réaction à l'aide
25 de catalyseurs. Toutefois, même en procédant de cette manière, on n'a pas pu, dans la grande industrie, descendre au-dessous de la température d'environ 400°, à laquelle
10 0/0 environ d'oxyde de carbone sont

encore stables dans l'équilibre. C'est la raison pour laquelle, en plus de l'emploi des catalyseurs, par lesquels on peut uniquement
30 augmenter la vitesse à laquelle s'établit l'équilibre, on s'est avisé de déplacer l'équilibre même, c'est-à-dire de modifier le pourcentage des corps participant à la réaction
35 se trouvant dans l'équilibre. On peut parvenir à ce résultat en opérant avec de grands excès de vapeur d'eau. Toutefois, si on voulait abaisser par cette voie la teneur en
40 oxyde de carbone à un point où seules de légères quantités soient stables dans l'équilibre, cela exigerait, même à des températures relativement basses, un excès de vapeur d'eau tellement considérable qu'un tel
45 procédé ne pourrait pas être envisagé pour des raisons économiques. D'une autre manière, l'équilibre peut être déplacé en abaissant la tension de l'acide carbonique. Dans
50 des procédés connus de ce genre, on écarte l'acide carbonique constamment de l'équilibre en le combinant avec de la chaux. Dans ce mode de travail également, on se sert en général de l'accélération catalytique
55 de la réaction et, à cet effet, on opérait précédemment, en particulier, avec des catalyseurs du groupe fer. Plus tard, on a proposé d'utiliser comme catalyseur l'oxyde de

Prix du fascicule : 5 francs.

magnésium; dans la mise en pratique de ce procédé, on emploie des fours avec charge de dolomite. De cette manière, on arrive, avec un faible excès au delà de la quantité 5 de vapeur d'eau théoriquement nécessaire, à la même teneur restant en oxyde de carbone que si on opérait, sans absorption de l'acide carbonique, avec un très grand excès de vapeur. Cependant, dans des procédés de 10 ce genre, la chaux, ou la chaux contenue dans la dolomite, participe à la réaction en quantités stochiométriques, et, pour cela, on est obligé de régénérer, entre deux périodes de conversion du CO à l'aide de 15 vapeur, le carbonate de chaux formé en l'amenant par calcination à l'état d'oxyde de calcium, et de refroidir ensuite de nouveau le four pour le ramener à la température de conversion.

20 Tel étant l'état de la technique, l'inventeur du présent procédé y a introduit, pour la réaction catalytique de l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau, un groupe de catalyseurs qui se composent d'un mélange 25 d'oxyde de magnésium et de charbon ou de carbonate alcalin, de préférence d'un mélange d'oxyde de magnésium de carbonate alcalin (en particulier du carbonate de potasse) et de charbon. A l'aide de ces cata- 30 lyseurs extrêmement actifs, on peut parvenir à l'établissement d'un équilibre complet jusque dans les basses zones de température dans lesquelles de légers excès de vapeur d'eau suffisent pour abaisser la teneur en 35 CO dans une mesure qui est suffisante pour de nombreuses applications. Lorsqu'on opère avec ces catalyseurs, un abaissement de la tension d'acide carbonique, par élimination constante de l'acide carbonique au 40 moyen de substances se combinant avec l'acide carbonique, devient donc superflu.

Conformément à l'invention, la réaction de l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau, en utilisant, comme substance de contact, un 45 mélange d'oxyde de magnésium et de carbone ou d'oxyde de magnésium, de carbone et de carbonate alcalin, en particulier de carbonate de potasse, est effectuée sous surpression.

50 Comme la réaction au gaz à l'eau s'accomplit dans les deux sens sans variation du nombre des molécules, par conséquent sans

variation du volume, l'équilibre est indépendant de la pression. Néanmoins, l'industrie s'est avisée déjà d'opérer la réaction de 55 l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau (4 à 40 atmosphères et au-dessus), afin de réduire le volume de l'installation et d'économiser de la vapeur d'eau.

60 Mais de très sérieux inconvénients s'opposent aux avantages considérables résultant de l'emploi d'une pression élevée, lorsqu'on opère avec les catalyseurs connus.

Tout d'abord, la recarburation d'après l'équation $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ est augmentée 65 par surpression; comme deux volumes de gaz initial se réduisent à un volume de gaz final, cette réaction dépend de la pression en ce sens que la formation de carbone augmente avec la pression croissante. Si l'on 70 opère la réaction de l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau à l'aide de catalyseurs du groupe fer, à de basses températures, sous surpression, la séparation de carbone est, en fait, si forte que les passages de gaz ne 75 tardent pas à être bouchés et que le catalyseur devient inutilisable. Au contraire, si l'on emploie les catalyseurs de la composition $\text{MgO} + \text{C}$ ou $\text{MgO} +$ carbonate 80 alcalin $+ \text{C}$, il ne se produit pas de recarburation, même lorsqu'on opère sous surpression, soit même aux températures qui sont les plus favorables à la réaction du CO avec la vapeur d'eau.

85 En outre, la formation de méthane est également favorisée par l'augmentation de pression. Aussi bien par réaction d'hydrogène avec de l'oxyde de carbone que par réaction d'hydrogène avec de l'acide carbonique, le méthane se forme sous diminution 90 de volume. Théoriquement, on doit donc attendre qu'une augmentation de pression cause un déplacement de l'équilibre en faveur de la formation de méthane. En effet, dans le processus catalytique au gaz à l'eau 95 avec emploi de catalyseurs métalliques, il se forme dans les zones de température les plus favorables à la réaction du CO avec la vapeur d'eau, une quantité intolérable de méthane, si la réaction est effectuée sous 100 pression. Or, cet inconvénient est aussi évité pratiquement d'une façon surprenante lorsqu'on fait usage des catalyseurs mixtes qui ont été mentionnés. C'est ainsi, par exemple,

qu'il n'y a pas de formation de méthane, à une pression de 4 à 6 atmosphères, au-dessus de la pression atmosphérique même à des températures inférieures à 400° C., tant que la température dans le catalyseur est constante.

5 Donc, par suite de l'action combinée des catalyseurs spéciaux, dans la réaction de l'oxyde de carbone avec la vapeur d'eau avec le moyen opératoire de la surpression, on arrive à un résultat industriel d'une importance considérable qui n'a pu être obtenu jusqu'à présent : l'utilisation complète de l'efficacité des catalyseurs mentionnés, dans les limites de température au-dessous de 400° (en descendant jusqu'à 320°) a été rendue possible seulement par la constatation que l'inévitable diminution de la vitesse de réaction peut être compensée par l'augmentation de la pression, sans effets secondaires défavorables. On obtient ainsi les meilleurs résultats, même dans le cas où une partie considérable de la réaction est effectuée dans la zone de températures la plus favorable à l'équilibre au gaz à l'eau, par conséquent avec le maximum d'économie en ce qui concerne la consommation de vapeur d'eau. Il est recommandable d'effectuer la réaction en deux (ou plusieurs) phases de travail, dont la première s'accomplit dans des limites de température comprises entre 400 et 500° C. et la seconde (ou dernière), dans des limites de température comprises entre 400 et 320° C. Dans les grandes installations, il y a avantage à effectuer cette réaction en deux ou en plusieurs phases en employant, pour chaque phase, des fours à contact distincts, avec interposition d'appareils échangeurs de chaleur. On peut aussi rendre utilisable pour l'échauffement préalable des gaz initiaux, la haute température du mélange gazeux catalysé venant du premier four à contact (ou des premiers fours à contact), au lieu de la laisser se perdre sous forme de chaleur rayonnante par suite du refroidissement croissant des zones de four, jusqu'à ce qu'elle soit tombée à la température de réaction la plus basse.

Une installation parfaitement appropriée pour la mise en pratique du procédé est représentée schématiquement, à titre d'exemple, au dessin annexé.

1 désigne un collecteur d'où le gaz initial, du gaz à l'eau par exemple, est amené, en passant par un compresseur 2, dans une tour à ruissellement 3 remplie d'anneaux Raschig, pour parcourir ensuite, chargé de vapeur, par la conduite 10, les deux échangeurs de chaleur 4 et 5. Chauffé à la température appropriée, le mélange de gaz à l'eau arrive dans le four à contact 6 dans lequel est opérée la première réaction à des températures comprises entre 400 et 500° C. Comme catalyseur, on utilise, par exemple, de la magnésite caustifiée par calcination et du carbonate de potasse calciné, finement broyé, dans les proportions de 3 : 1 à 5 : 1; à chaque partie de ce mélange reviennent 3 à 5 parties de charbon de bois. Ce mélange, à l'état finement broyé, est amené à la forme granulée avec une émulsion aqueuse d'asphalte et chauffé à 600-800° à l'abri de l'air. Le mélange de gaz initial et de vapeur, qui doit contenir 1,5 à 2 parties en volume de vapeur d'eau pour chaque partie en volume d'oxyde de carbone du gaz initial, est introduit par le haut dans le four 6, à une température telle que la masse de contact soit chauffée, par suite de la réaction exothermique, jusqu'à environ 500° C. Le mélange gazeux catalysé, qui quitte en bas le four de contact 6, arrive dans l'échangeur de chaleur 5 dans lequel le mélange, en contre-courant au gaz initial admis par le haut, est refroidi à la température à laquelle il doit pénétrer dans le second four à contact 7, de manière à obtenir, dans la masse de contact, une température finale d'environ 320° C. Du four à contact 7, le mélange gazeux catalysé, qui est alors débarrassé de l'oxyde de carbone au point de n'en garder qu'un très faible reste, arrive, par l'échangeur de chaleur 4, qu'il parcourt en contre-courant au gaz initial, à la tour de refroidissement 8, remplie d'anneaux Raschig, dans laquelle la vapeur d'eau en excès est condensée par injonction d'eau de refroidissement. Suivant la pression de travail, on obtient alors de l'eau à une température de 120 à 180° C. Cette eau chaude est amenée, au moyen de la pompe 9, dans la tour à ruissellement 3 dans laquelle le gaz initial est préalablement saturé de vapeur d'eau, de sorte qu'il suffit de faire arriver par la cou-

duite 10 une partie seulement de la vapeur d'eau qui est nécessaire à la réaction. On peut cependant détendre aussi l'eau chaude sous pression qui s'écoule du condensateur 8 et utiliser la vapeur, soit pour les générateurs de gaz à l'eau de l'installation, soit comme eau d'alimentation pour les chaudières à vapeur. Toute l'installation fonctionne, par exemple, sous une surpression de 1 à 20 atmosphères, de préférence de 6 à 7 atmosphères.

Les catalyseurs, que l'on emploie conformément à la présente invention, peuvent contenir aussi, au lieu d'oxyde de magnésium préformé, des composés de magnésium (comme par exemple du carbonate de magnésium), qui donnent lieu à la formation d'oxyde de magnésium aux conditions de température du présent procédé, ou encore des mélanges de composés de ce genre avec de l'oxyde de magnésium. En outre, le carbone peut être remplacé par des matières contenant du carbone.

RÉSUMÉ :

1° Procédé de réaction d'oxyde de carbone ou de mélanges gazeux contenant de l'oxyde de carbone avec de la vapeur d'eau, caractérisé en ce que la réaction est effectuée sous surpression, en utilisant un catalyseur composé d'oxyde de magnésium et de carbone ou composé d'oxyde de magnésium, de carbone et de carbonate alcalin, en particulier du carbonate de potasse.

2° Procédé selon 1°, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en deux (ou plusieurs) phases de travail, dont la première s'accomplit dans des limites de température comprises entre 400 et 500° C., et la seconde (ou dernière) dans des limites de température comprises entre 400 et 320° C.

S^e dite : OESTERREICHISCH AMERIKANISCHE

MAGNESIT A. G.

Par procuration :

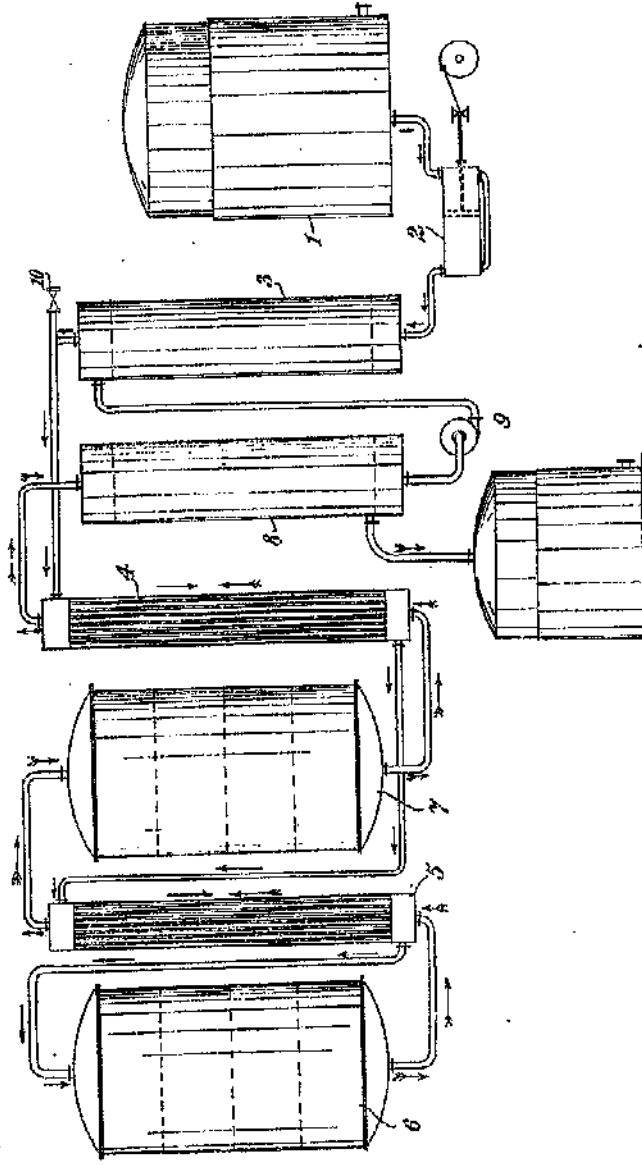
L. CHASSAVENT et P. BRON.

Société dite :

Oesterreichisch Amerikanische Magnetit Aktiengesellschaft

Pl. unique

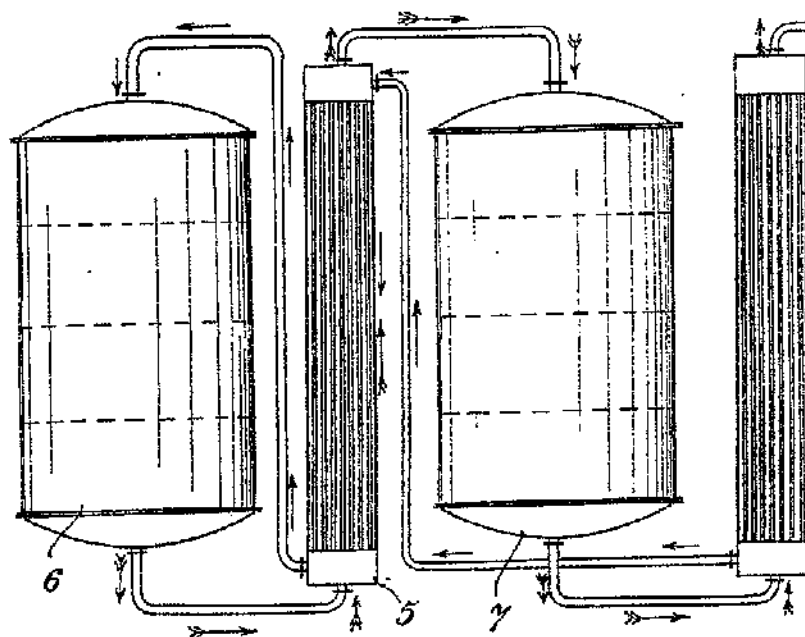
N° 770.608



Société

Oesterreichisch Amerikanische

N° 770.608



Société dite :

Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft

Pl. unique

