

## MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.



## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 934.111

## Oxydation du méthane.

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

Demandé le 2 octobre 1946, à 14<sup>h</sup> 36<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 7 janvier 1948. — Publié le 12 mai 1948.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 décembre 1945, au nom de M. Theodore B. WASSERBACH. — Déclaration du déposant.)

La présente invention est relative à l'oxydation du méthane et, plus particulièrement, à la préparation de mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone par cette oxydation.

Pendant ces dernières années, l'industrie pétrolière et les industries connexes ont beaucoup porté leur attention sur la possibilité de fabrication ou d'obtention synthétique d'essence et autres produits à base d'hydrocarbures, tels que paraffines, etc., à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone. A ce point de vue, sont particulièrement intéressants le procédé Fischer-Tropsch et les procédés connexes dans lesquels on fait réagir l'hydrogène et l'oxyde de carbone à des températures élevées, en présence de catalyseurs tels que du cobalt ou du fer, en utilisant des rapports moléculaires de l'hydrogène à l'oxyde de carbone compris entre 1:1 environ et 3:3 environ et, de préférence, 2:1 environ, pour faire des hydrocarbures paraffiniques.

L'un des problèmes de la synthèse des hydrocarbures est celui de la production économique et efficace d'un gaz de synthèse convenable.

On sait que l'on peut convertir le méthane en oxydes de carbone à l'aide d'oxydes de métaux tels que du cuivre et du fer

à des températures de 585 à 1100°. Toutefois, avec ces agents oxydants, le carbone du méthane se convertit surtout en anhydride carbonique plutôt qu'en oxyde de carbone.

On a essayé de remédier à cette difficulté en effectuant le « reforming » du méthane en présence d'air, d'oxygène pur ou de vapeur d'eau. Toutefois, chacun de ces procédés présente des inconvénients supplémentaires. L'utilisation de l'air fait que le gaz produit est dilué avec de l'azote, tandis que l'utilisation d'oxygène augmente le prix de façon indésirable et que l'utilisation de vapeur d'eau donne un gaz contenant des quantités excessives d'hydrogène.

En conséquence, la présente invention est relative principalement à un procédé de préparation d'oxyde de carbone en quantités relativement grandes, par oxydation de méthane, et en proportions avec l'hydrogène convenant pour la réaction de synthèse subséquente.

Selon l'invention, on peut effectuer une conversion sensiblement complète du méthane en hydrogène et en oxyde de carbone, en utilisant des lits successifs d'oxyde de fer comme oxydant et comme catalyseur de reforming. Le catalyseur peut être utilisé sous forme de lits fixes, les lits successifs

étant placés dans une seule chambre de réaction ou bien il peut être utilisé suivant la technique de ce que l'on appelle les « solides fluides » dans laquelle les particules finement divisées de catalyseur sont mélangées avec les gaz pour former des suspensions denses, qui fonctionnent beaucoup à la façon de liquides, coulant par des tuyaux, des robinets et autres accessoires et présentant des pressions tant dynamiques que statiques. Le procédé est essentiellement un procédé en deux stades : Le méthane vient d'abord au contact d'oxyde de fer, grâce à quoi une partie sensible de la matière est transformée en anhydride carbonique et eau dans le rapport de 2 : 1 ; le méthane non converti, avec l'anhydride carbonique et l'eau, vient alors au contact du catalyseur de reforming, en donnant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans le rapport désiré 2 : 1. Si on le désire, on peut ajouter au gaz des quantités supplémentaires de méthane après le stade d'oxydation. On choisit les conditions de température et de vitesse d'alimentation, de manière qu'il y ait assez de méthane non converti pour utiliser l'anhydride carbonique et l'eau produits. Pour cela, des températures comprises entre 400 et 1100°, en particulier entre 535 et 925°, conviennent. On peut opérer à pression ordinaire ou élevée.  $Fe^2O^3$  et  $Fe^3O^4$  sont des oxydants qui conviennent pour le premier stade du procédé. On peut également utiliser des minerais de fer naturels tels que la magnétite, la limonite et l'hématite spéculaire. On peut également mélanger n'importe lequel des oxydes de fer avec des agents activants connus, tels que des composés du potassium, par exemple du chlorure de potassium. Un mélange de  $MgO$  et de  $NiO$  sur du  $SiO^2$  est un catalyseur qui convient pour le deuxième stade ou de reforming.

On peut préparer le catalyseur de reforming de toute façon désirée. On va décrire ci-dessus un procédé convenable.

On mélange à sec pendant environ une demi-heure, 33 kg. de kaolin et 7 kg. d'oxyde de magnésium. On ajoute alors 58 kg. d'une pâte de carbonate de nickel (contenant 10 % de nickel) et l'on pétrit encore fortement la masse. On ajoute en-

suite, par un litre à la fois 24 litres d'une solution de nitrate de nickel à 40° Bé. Après la dernière addition, on pétrit encore bien le mélange pendant trois quarts d'heure à une heure. On étale la pâte sur 8 à 10 plateaux, sur une épaisseur de 20 mm. environ, on la découpe en cubes et on sèche à 150 à 200°. Un catalyseur de ce genre présente l'analyse caractéristique ci-dessous :

$SiO^2 = 36,6 \%$ ;	$MgO = 2,8 \%$ ;	
$Al^2O^3 = 31 \%$ ;	$CaO = 0,2 \%$ ;	
$Fe^2O^3 = 1,1 \%$ ;	$Na^2O = 0,1 \%$ ;	65
$NiO = 27,4 \%$ ;	$SO^2 = 0,1 \%$ .	
$CuO = 0,2 \%$ ;		

Quoique la composition ci-dessus constitue un catalyseur de reforming convenable, on peut utiliser n'importe quel catalyseur capable de convertir un mélange de vapeur d'eau, d'anhydride carbonique et de méthane en oxyde de carbone et en hydrogène. Par exemple, des catalyseurs contenant 28 %  $NiO$  et 13,2 %  $MgO$  sur des boulettes d'argile, 10 %  $Fe^2O^3$  et 20,3 %  $NiO$  sur un mélange de ciments d'alundum et Portland, 14,4 %  $NiO$  et 3 %  $MgO$  sur du ciment d'alundum et 25 %  $NiO$  et 14 %  $MgO$  sur un mélange de ciment fondu et de kaolin conviennent également. En résumé, on peut utiliser n'importe quel oxyde du huitième groupe de la classification périodique, activé par des oxydes difficilement réductibles des métaux du 2° au 6° groupe de la classification périodique, tels que les oxydes d'aluminium, de magnésium, de calcium, d'uranium, de chrome, de molybdène, de vanadium, de thorium, de cérium, etc., porté par de la silice, du kaolin, des ciments d'alumine, du ciment Portland, de la magnésie, des aluminates des métaux lourds, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis, n° 2.038.566 du 28 avril 1936.

Pour déterminer l'effet de l'utilisation d'une combinaison d'oxyde de fer et d'un catalyseur de reforming selon l'invention, on a fait l'essai suivant. On a préparé comme suit un catalyseur de reforming consistant en oxyde de nickel sur un oxyde de magnésium.

A une solution chaude de  $(AzO^3)^2Ni$ ,  $6H^2O$  préparée en dissolvant 619 gr. du composé de nickel dans un litre d'eau dis-

tillée, tout en chauffant, on a ajouté lentement 392 gr. de MgO en agitant continuellement. On a agité la solution pendant six heures, puis on a séché à 120-150° pendant une nuit. On a alors calciné le produit sec à 650° dans un four à moufle. On a mis en boulettes le produit calciné après addition de 10 % d'eau et on a de nouveau calciné les boulettes à 870°, pendant trois heures.

On réduit de préférence le catalyseur résultant dans un courant d'hydrogène avant utilisation. On a mis une couche de 50 cc. de ce catalyseur, puis une couche de 50 cc. de magnétite dans un tube de quartz d'environ 25 mm. de diamètre intérieur et de 60 mm. de long. On a introduit ce tube dans un four isolé, chauffé électriquement, de telle sorte que le tube était en position inclinée en descendant graduellement. Lorsque le tube a atteint la température désirée, indiquée par un potentiomètre, on a

envoyé le méthane par un compteur tournant calibré, le méthane passant dans le tube en descendant. On a fait passer le gaz sortant, d'abord dans un tube de séchage pour enlever l'eau, puis dans un tube de chaux sodée pour enlever CO<sup>2</sup> (la quantité de CO<sup>2</sup> a été déterminée par le gain en poids), puis dans un système d'échantillonnage du gaz et dans un gazomètre. On a analysé ensuite l'échantillon de gaz pour déterminer le méthane, l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

A titre de comparaison, on a fait des essais analogues sans utiliser ledit catalyseur de reforming. Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau I.

Tableau I.

Conversion du méthane en gaz de synthèse. — 50 cc. de Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup>; 70-100 vol. de CH<sup>4</sup> par vol. de catalyseur à l'heure; tube en quartz.

CATALYSEUR ou reforming <sup>a</sup> température, période, minutes.	NON 1050°				NON 910°				OUI 910°				OUI 810°			
	CH <sup>4</sup> conv.		sélectivité pour		CH <sup>4</sup> conv.		sélectivité pour		CH <sup>4</sup> conv.		sélectivité pour		CH <sup>4</sup> conv.		sélectivité pour	
	H <sup>2</sup> /CO rapport.	CO <sup>2</sup>	CO	CO <sup>2</sup>	CO	H <sup>2</sup> /CO rapport.	CO <sup>2</sup>	CO	CO <sup>2</sup>	CO	H <sup>2</sup> /CO rapport.	CO <sup>2</sup>	CO	H <sup>2</sup> /CO rapport.	CO <sup>2</sup>	CO
0-30.....	75	1,8	83	17	83	78	22	92	1,92	24	76	81	2,01	28	72	
30-60.....	—	—	—	—	84	81	19	97	1,96	3	98	81	2,03	4	96	
60-90.....	95	3,8	45	14	79	74	26	97	2,09	0	100	74	2,07	1	99	

<sup>a</sup> 50 cc. de NiO sur MgO, suivant le Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup>.

Quand l'oxyde de fer est usé, on peut le régénérer à l'air sans affecter le catalyseur de reforming, comme le montre le tableau suivant :

Conversion du méthane en gaz de synthèse. — 50 cc. de Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup> régénéré; 50 cc. de catalyseur de reforming régénéré 70-100 V/V/h. de CH<sup>4</sup>; tube de quartz; 910°.

PÉRIODE, MINUTES.	cm <sup>3</sup> conv.	H <sup>2</sup> /CO RAPPORT.	SÉLECTIVITÉ POUR	
			CO <sup>2</sup>	CO
0-30.....	98	1,98	84	66
30-60.....	95	2,02	3	97
60-90.....	96	2,01	1	99

Par suite, le mode préféré de mise en œuvre de l'invention est un type cyclique de fonctionnement dans lequel le méthane est mis au contact de l'oxyde métallique et du catalyseur de reforming de sorte que le

méthane est converti en oxyde de carbone et hydrogène; l'oxyde métallique réduit en résultant est ensuite régénéré avec de l'air ou de l'air et de l'oxygène. Si on le désire, on peut rendre le procédé continu en uti-

lisant deux chambres de réaction de telle sorte que l'une peut toujours laisser passer le courant tandis que l'autre est en cours de régénération. Pendant celle-ci, le catalyseur de reforming est légèrement oxydé d'où il résulte qu'une période d'induction d'environ une demi-heure est nécessaire avant que l'efficacité du catalyseur pour l'obtention d'oxyde de carbone, atteigne une valeur maximum indiquée par la faible sélectivité à l'égard de l'oxyde de carbone pendant cette période. Toutefois, il est plus commode d'opérer de cette façon que de ré-

duire séparément le catalyseur de reforming après la régénération.

Il est important d'utiliser de l'oxyde de fer comme oxydant pour le premier stade, étant donné que d'autres oxydes métalliques, en combinaison avec un catalyseur de reforming ne convertissent pas le méthane en oxyde de carbone et en hydrogène, comme le montrent les chiffres ci-dessous relatifs à l'utilisation d'oxyde de cuivre comme oxydant dans le premier stade.

Oxydation de méthane sur CuO (50 cc.) : 25  
70-100 vol. CH<sub>4</sub>/vol. Cat./heure.

TEMPÉRATURE MOYENNE, CATALYSEUR DE REFORMING.	800° FAS.		815° 50 cc. MgO-NiO.	
	Période minutes.....	0-30	30-60	0-30
CH <sub>4</sub> conv. %.....	81	60	85	88
Sélectivité pour CO + H <sub>2</sub> O.....	100	100	99 +	99 +

D'après les chiffres ci-dessus, il est évident que l'utilisation d'un lit de catalyseur de reforming suivant un lit de CuO n'a pas converti de méthane en oxyde de carbone et hydrogène, les produits du premier stade, anhydride carbonique et eau, étant les seuls produits formés.

### 35 résumé.

Procédé de préparation de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

40 1° On fait réagir un hydrocarbure avec un oxyde d'un métal réductible à une température convenant pour cette réduction et on fait passer le gaz résultant de la réaction sur un catalyseur de reforming à température élevée ;

45 2° L'hydrocarbure est un hydrocarbure normalement gazeux ;

50 3° Cet hydrocarbure est du méthane que l'on fait passer sur un lit d'oxyde de fer, puis sur un catalyseur de reforming à température élevée, ce qui donne un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans le rapport d'environ 2 : 1 ;

4° Le catalyseur de reforming est un oxyde d'un métal du huitième groupe de la classification périodique activé avec un oxyde difficilement réductible, d'un métal du deuxième au sixième groupe sur un support approprié ;

5° Ce catalyseur est de l'oxyde de nickel sur de la magnésie ;

6° On fait passer les gaz jusqu'à ce que l'oxyde de fer soit réduit sensiblement en fer métallique, on arrête alors le passage du méthane sur le catalyseur, on régénère l'oxyde de fer en présence de l'oxyde de nickel et de la magnésie, après quoi on y fait repasser le méthane ;

7° Après passage sur le lit d'oxyde de fer, qui donne de l'anhydride carbonique et de l'eau, on ajoute à ceux-ci du méthane supplémentaire, et on fait passer le méthane gazeux ainsi obtenu sur un catalyseur contenant de l'oxyde de nickel porté par de la magnésie.

Société dite :

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY.

Par procuration :

SIMONOT, RINOT, BLENDL et POYR.