

1

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

2<sup>o</sup> Numéro de dépôt: **89402906.5**

5<sup>o</sup> Int. Cl.<sup>5</sup> **C01B 3/38**

22<sup>o</sup> Date de dépôt: **20.10.89**

30<sup>o</sup> Priorité: **03.11.88 FR 8814481**

43<sup>o</sup> Date de publication de la demande:  
**09.05.90 Bulletin 90/19**

34<sup>o</sup> Etats contractants désignés:  
**DE GB IT NL**

71<sup>o</sup> Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU**  
**PETROLE**  
**4, Avenue de Bois-Préau**  
**F-92506 Rueil-Malmaison Cédex(FR)**

72<sup>o</sup> Inventeur: **Dang Vu, Quang**  
**48 bis, Boulevard du Général Leclerc**  
**F-92200 Neuilly(FR)**  
Inventeur: **Gateau, Paul**  
**26, rue de la Fontaine des Vaux**  
**F-78860 St Nom La Breteche(FR)**  
Inventeur: **Maute, Michel**  
**18, rue Nymphéas**  
**F-78340 Les Clayes Sous Bois(FR)**  
Inventeur: **Meunier, Alain**  
**2, Avenue Antoine Quinsson**  
**F-94300 Vincennes(FR)**  
Inventeur: **Le Gall, André**  
**4, rue des Pinsons**  
**F-95610 Eragny Sur Oise(FR)**

54<sup>o</sup> Procédé pour la production de gaz de synthèse par oxydation partielle d'hydrocarbures légers.

57<sup>o</sup> Procédé de production de gaz de synthèse, caractérisé en ce que, dans une première étape, on assure la combustion (3) d'une charge d'hydrocarbure léger (1) par un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire (2), dans des conditions où l'on forme 0,01 à 10 g de matière carbonée solide par Nm<sup>3</sup> équivalent de la charge d'hydrocarbure, ladite combustion étant effectuée avec une quantité d'oxygène au plus égale à 50 % de la proportion stoechiométrique et en présence de vapeur d'eau en proportion inférieure à 1,5 mole par atome-gramme de carbone de la charge d'hydrocarbure, et, dans une seconde étape, on fait passer les gaz de combustion au contact d'un catalyseur (7) renfermant au moins un métal ou un composé de métal d'au moins l'un des groupes VI et VIII à une température de 800 à 1800 ° C.

**EP 0 367 654 A1**

**PROCEDE POUR LA PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE PAR OXYDATION PARTIELLE D'HYDROCARBURES LEGERS**

La présente invention concerne un procédé pour la production de gaz de synthèse par oxydation partielle d'hydrocarbures légers, c'est-à-dire renfermant de 1 à 4 atomes de carbone.

Elle a pour objet de produire de manière économique du gaz de synthèse exempt de suie à la sortie.

On sait, d'après le brevet US n° 3 989 444, que pour pouvoir brûler sans formation de suie des  
5 mélanges d'hydrocarbures, il est nécessaire d'opérer avec une quantité d'oxygène supérieure à un minimum qui est d'environ 62 % de la quantité stoechiométrique, lorsqu'on a affaire à du gaz naturel, et d'environ 64 %, quand le combustible est du propane par exemple. L'emploi d'une proportion aussi élevée d'oxygène est coûteuse, aussi opère-t-on le plus souvent avec une plus faible proportion d'oxygène et tolère-t-on la formation de suie.

10 La séparation et la manipulation des suies étant peu pratiques et très onéreuses, le brevet US 4 704 137 enseigne de les récupérer au moyen d'une trempe à l'eau puis de les réinjecter, en mélange avec la phase liquide où elles se trouvent en suspension, directement dans la flamme du brûleur, en empruntant, à cet effet, le conduit réservé au combustible.

L'inconvénient du procédé de trempe à l'eau provient de la perte quasi totale de la chaleur sensible  
15 contenue dans les gaz brûlés à la sortie de la flamme.

Un autre procédé largement utilisé dans l'industrie est le réformage à l'eau des hydrocarbures, couramment effectué en deux étapes de réaction (US 3 278 452). L'inconvénient de ce procédé est de requérir l'emploi d'une proportion très élevée de vapeur d'eau, ce qui est coûteux, comme souligné dans le brevet US 4 296 085. Ce dernier brevet propose de remédier à cet inconvénient, et donc de permettre  
20 l'emploi d'une quantité limitée de vapeur d'eau, par ajout d'une quantité notable d'hydrogène, au moins 5 % molaire calculé sur le gaz sec, au gaz envoyé à la seconde étape de reforming effectuée en présence d'oxygène. Cet ajout d'hydrogène accroît le coût du procédé. Le brevet précité reconnaît également l'utilité de mélanger rapidement et efficacement le courant d'hydrocarbure avec le courant d'oxygène ou d'air pour réduire les réactions indésirables de craquage de l'hydrocarbure.

25 Le brevet US 4 582 630 représente un perfectionnement en ce sens que la proportion de vapeur d'eau est réduite, mais le procédé requiert une étape intermédiaire de réformage à la vapeur d'eau d'une partie de la charge d'hydrocarbures.

Dans d'autres procédés connus, on introduit séparément l'oxygène ou l'air et la charge d'hydrocarbures (GB - 2 216 573 et EP - 212 889) de sorte que l'oxygène moléculaire ne réagit qu'avec une partie du  
30 combustible, celle qui se trouve dans son environnement immédiat. Là aussi la proportion de vapeur d'eau demeure très élevée pour éviter la formation de suie.

L'objet de l'invention est de proposer un procédé qui opère sans formation notable de suie et à un coût réduit puisque les proportions d'oxygène ou d'air et d'eau peuvent être relativement faibles. Ce procédé évite l'emploi d'une étape préalable de réformage à la vapeur d'eau.

35 Le procédé de l'invention est caractérisé en ce que, dans une première étape, on assure la combustion d'une charge d'hydrocarbure(s) léger(s) par un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire, dans des conditions où on forme 0,01 à 10 g de matière carbonée par Nm<sup>3</sup> équivalent de la charge d'hydrocarbure(s), et, dans une seconde étape, on fait passer les gaz de combustion au contact d'un catalyseur renfermant un métal ou un composé de métal d'au moins l'un des groupes VI et VIII à une température de  
40 800 à 1800 °C.

Par proportion stoechimétrique d'oxygène, on entend la proportion théorique qui assure la combustion totale de la charge d'hydrocarbures, par exemple 2 moles d'oxygène pour une mole de méthane, transformant cette charge exclusivement en eau et en dioxyde de carbone.

45 Par Nm<sup>3</sup> équivalent, on entend le débit de la charge d'hydrocarbures, compté en mètres cubes dans les conditions normales de température et de pression, multiplié par le nombre d'atomes de carbone moyen par molécule de la charge d'hydrocarbures.

Ainsi, dans le procédé de l'invention, il est inutile d'ajouter de l'hydrogène aux réactifs et l'on obtiendra d'excellents résultats sans hydrogène ou avec des teneurs en hydrogène faibles, inférieures par exemple à 3 % molaire, comptées sur gaz sec.

50 Pour régulariser les débits et éviter un retour éventuel de l'oxygène dans le conduit des hydrocarbures il est de bonne pratique d'ajouter de la vapeur d'eau à la charge d'hydrocarbures.

De la même façon, pour empêcher l'oxygène de s'accumuler dans les zones mortes, on les balaie avec des dérivations de vapeur d'eau.

En tous les cas, le rapport moles de vapeur d'eau par atome-gramme de carbone de la charge doit être

inférieure à 1,5.

Dans le procédé de l'invention, le carburant et le combustible sont envoyés à la rencontre l'un de l'autre dans un dispositif de mélange efficace, par exemple un brûleur à canaux multiples.

La pression est comprise entre 0,5 et 50 MPa, de préférence entre 1 et 20 MPa, et la température de la zone catalytique est comprise entre 800 et 1 800 °C, de préférence entre 900 et 1 500 degrés centigrades.

Pour mieux comprendre la description qui suit, on se référera à la figure jointe.

La VVH (volume d'hydrocarbure(s) de la charge volume de catalyseur heure) peut être exprimée en VVH corrigée. VVH corrigée = VVH conventionnelle x nombre moyen d'atomes de carbone de la charge.

On opère de préférence avec une VVH corrigée de 500 à 5 000, de préférence 500 à 2 500.

On envoie par les conduits 1 et 2, respectivement du combustible et du comburant, ou inversement, dans le brûleur à canaux concentriques 3, permettant de mélanger les gaz rapidement et efficacement.

Un exemple de brûleur 3 utilisable dans le procédé de l'invention est décrit dans la demande de brevet français n° 87:09 268.

De préférence, on fait passer dans le canal 1 le réactif ayant le plus petit débit.

Ainsi qu'on peut le voir dans les exemples I et II, lorsque le comburant est de l'oxygène pur, ce gaz est de préférence introduit dans le brûleur par le conduit 1.

Le réacteur 5, de forme sensiblement cylindrique et dont la paroi est protégée par du réfractaire, comporte deux volumes intérieurs 6 et 7. Le brûleur 3 est disposé à son sommet.

Le volume 6 est un espace vide où se développe la flamme du brûleur 3. Le volume qui détermine le temps de séjour des gaz brûlés avant le traitement catalytique joue un rôle important dans le procédé. S'il est trop faible, le catalyseur se désactive assez rapidement. S'il est trop important, on constate des dépôts de suie sur la paroi de 6 et à l'entrée de 7.

On opère donc avantageusement avec un temps de séjour dans la chambre de combustion 6 (avant le lit catalytique) de 0,01 à 100 secondes, de préférence de 0,1 à 10 secondes.

L'enceinte 7 est remplie de catalyseur. Ce catalyseur peut être à base de métal ou de combinaison de métaux du groupe VIII mis en oeuvre soit sous forme massique, soit sous forme de dépôt sur support réfractaire. On peut aussi utiliser des oxydes, par exemple l'oxyde de chrome, seul ou sur support.

Selon une variante préférée, le catalyseur est utilisé sous forme de garnissage, par exemple en anneaux de Raschig, de Pall ou de Berg, de diamètre compris entre 5 et 500 mm, de préférence entre 10 et 200 mm.

Selon une autre variante, le catalyseur est fait d'au moins une toile en fil de platine, de préférence de plusieurs toiles de platine séparées par des lits de garnissage en céramique.

Les gaz de combustion sont évacués par l'ouverture 8.

35

#### Exemple 1 (comparatif)

Dans un réacteur conforme à la figure jointe, mais vide de catalyseur, on envoie sur le canal 2 du brûleur 3, 300 Nm<sup>3</sup>.h d'un gaz naturel dont la composition est la suivante :

40

	% volumes
CO <sub>2</sub> :	1,8
CH <sub>4</sub> :	82,65
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :	13,95
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> :	1,6
	100,00

45

50

On note que l'indice de carbone du gaz est de 1,17 (nombre moyen des atomes de carbone des hydrocarbures de la charge). Par le même canal, on injecte 56,5 kg/h d'eau représentant 70,3 Nm<sup>3</sup>.h de vapeur d'eau correspondant à un taux de vapeur sur carbone de 0,2 (nombre de moles d'eau par atome-gramme de carbone).

55

Par le canal 1 du même brûleur 3, on amène de l'oxygène à 98 % de pureté molaire. Le débit d'oxygène compté pur est de 235 Nm<sup>3</sup>.h, ce qui correspond à un rapport O<sub>2</sub>.C de 0,67 (nombre de moles d'oxygène par atome-gramme de carbone).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température du gaz et de la vapeur d'eau à l'entrée : 562 °C

## EP 0 367 654 A1

Température de l'oxygène à l'entrée : ambiante  
Température des gaz brûlés à la sortie : 1 350 ° C  
Pression du réacteur à la sortie : 8 MPa

Les gaz sont évacués par l'ouverture 8. Une fraction de ces gaz est refroidie par trempe à l'eau aux fins  
5 d'analyse. Ces gaz ont les caractéristiques mesurées suivantes :

Débit de gaz (sec) : 890 Nm <sup>3</sup> h	
Composition en volumes (eau exclue) :	
H <sub>2</sub> :	60,4
CO :	36,0
CO <sub>2</sub> :	3,3
CH <sub>4</sub> :	0,2
Inertes :	0,1
	100,00

Les suies collectées par les eaux de refroidissement et de lavage de la fraction prélevée pour analyse  
représentent une production d'environ 70 g à l'heure.

Ce dernier chiffre correspond à une teneur d'environ 80 mg par m<sup>3</sup> de gaz sec produit.

### Exemple II (invention)

On utilise le même réacteur qu'à l'exemple 1, mais on remplit maintenant le bas de ce réacteur avec  
30 250 l d'un catalyseur au chrome défini comme suit :

Élément actif : chrome

Teneur : 4 % en poids

Support : alumine

Forme : anneau

Dimensions : 25 x 25 mm

35 Dans le brûleur 3, on effectue la même combustion qu'à l'exemple 1, c'est-à-dire :

300 Nm<sup>3</sup> h de gaz naturel

56,5 kg.h d'eau

235 Nm<sup>3</sup> h d'oxygène

40 On a pratiquement les mêmes conditions opératoires que précédemment, à savoir :

Température à l'entrée au gaz et de la vapeur : 560 ° C

Température à l'entrée de l'oxygène : ambiante

Température à la sortie des gaz brûlés : 1 347 ° C

Pression au réacteur : 8 MPa

45 Débit des gaz brûlés comptés secs (eau exclue) : 887 Nm<sup>3</sup>.h

### Composition des gaz brûlés : volumes %

H <sub>2</sub>	:	60,3
CO	:	36,1
CO <sub>2</sub>	:	3,3
CH <sub>4</sub>	:	0,2
Inertes	:	0,1

L'eau de refroidissement à la sortie du lit de catalyseur est restée claire, exempte de toute trace de suie. On évalue donc la teneur du gaz en suie à moins de 1 mg par Nm<sup>3</sup>.

La VVH par rapport au débit de gaz naturel utilisé est de 1 200 (Nm<sup>3</sup> h de gaz par m<sup>3</sup> de catalyseur).

La VVH corrigée, produit de la VVH par l'indice de carbone du gaz (dans le cas présent  $i = 1,17$ ) est égale à 1 406.

La VVH par rapport au gaz de synthèse obtenu est de 3 560.

## Revendications

10

1 - Procédé de production de gaz de synthèse, caractérisé en ce que, dans une première étape, on assure la combustion d'une charge d'hydrocarbure léger par un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire, dans des conditions où l'on forme 0,01 à 10 g de matière carbonée solide par Nm<sup>3</sup> équivalent de la charge d'hydrocarbure, ladite combustion étant effectuée avec une quantité d'oxygène au plus égale à 50 % de la proportion stoechiométrique et en présence de vapeur d'eau en proportion inférieure à 1,5 mole par atome-gramme de carbone de la charge d'hydrocarbure, et, dans une seconde étape, on fait passer les gaz de combustion au contact d'un catalyseur renfermant au moins un métal ou un composé de métal d'au moins l'un des groupes VI et VIII à une température de 800 à 1 800 °C.

15

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les gaz soumis à la combustion ne renferment pas d'hydrogène libre ou en renferment de 0 à 3 % molaire, compté sur gaz sec.

20

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la combustion est effectuée sur le mélange préalablement réalisé de la charge d'hydrocarbures avec le gaz renfermant de l'oxygène moléculaire et la vapeur d'eau.

25

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la température du catalyseur est de 900 à 1 500 °C.

30

35

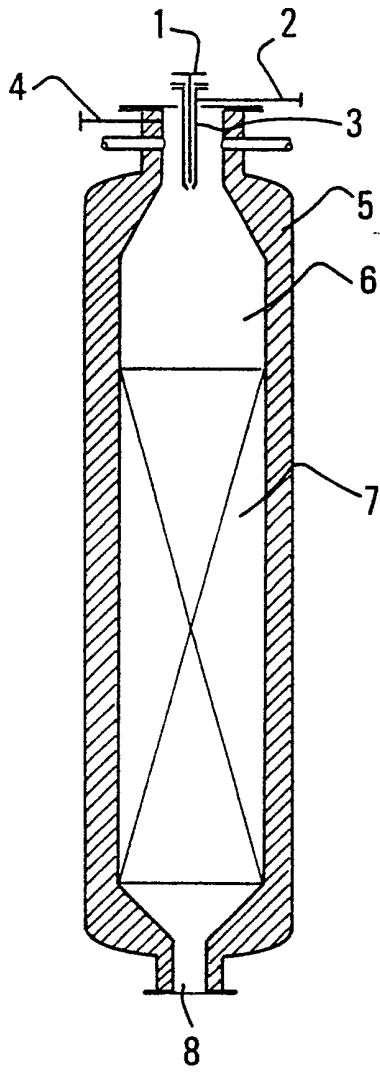
40

45

50

55

PL\_unique





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.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 14, 1 octobre 1984, page 122, résumé no. 113201p, Columbus, Ohio, US; & PL-B-120 118 (ZAKLADY AZOTOWE "PULAWY") 25-01-1984 ---		C 01 B 3/38
A	MECHANICAL ENGINEERING, vol. 98, no. 3, mars 1976, page 53, A.S.M.E, New York, US; "Hydrogen-rich gas generators to reduce air pollution and improve gas economy" ---		
A	US-A-4 650 651 (A. FUDERER) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 01 B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-01-1990	Examineur VAN BELLINGEN I.C.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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 ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
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			