

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20334

(54) Procédé simultané de conversion et de méthanation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 1/04.

(22) Date de dépôt 22 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 22 octobre 1979, n° 086 861; 2 juin 1980, n° 152 719.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 30-4-1981.

(71) Déposant : Société dite : CONOCO INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Gregg L. Byers, Vincent H. Melquist et Paul H. Spangler.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé de production d'un substitut du gaz naturel.

L'invention concerne en outre un procédé de production d'un substitut du gaz naturel contenant du méthane
5 à partir d'un mélange primaire de gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans un rapport molaire H_2/CO inférieur à 3.

L'invention a également trait à un procédé de production d'un substitut du gaz naturel à partir d'un
10 courant gazeux contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans un rapport molaire H_2/CO inférieur à 3, dans lequel un courant de diluant est mélangé avec le gaz de synthèse pour former un mélange réactionnel destiné à la réaction dans plusieurs zones réactionnelles.

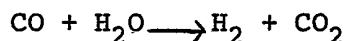
L'invention concerne également un procédé de production de substitut de gaz naturel contenant du méthane à partir d'un gaz primaire de synthèse contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans un rapport molaire H_2/CO inférieur à 3, qui est mélangé avec un diluant gazeux pour
20 produire un mélange réactionnel destiné à la réaction dans plusieurs zones réactionnelles, de manière à améliorer le rendement de récupération de vapeur d'eau du procédé et à accroître la souplesse d'utilisation du procédé par l'addition d'eau de traitement au courant de diluant.

Au cours des dernières années, des efforts considérables ont été consacrés au développement de procédés de production d'un substitut du gaz naturel à partir de combustibles tels que diverses qualités de houille, des huiles résiduelles lourdes, etc. La transformation du charbon
30 a présenté un intérêt particulier, et une voie d'accès a été la transformation de la houille en gaz brut de synthèse dans des appareils de gazéification à scories, etc. Un procédé de ce genre est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 071 329. En utilisant de tels récipients, on produit un
35 gaz de synthèse à teneur relativement forte en oxyde de carbone et à teneur relativement faible en eau. Des procédés classiques de méthanation tels que ceux qui sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 854 895,

N° 3 890 113 et N° 3 922 148 se sont montrés moins avantageux pour la production du méthane à partir de telles charges.

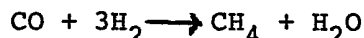
On a trouvé avantageux de conduire la réaction de conversion, c'est-à-dire :

5



et la réaction de méthanation, c'est-à-dire

10



en même temps dans le même réacteur, lorsqu'on a utilisé des charges de ce type. Certains procédés dans lesquels cette conduite simultanée de la conversion et de la méthanation est pratiquée sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 938 968, N° 3 958 956, N° 4 017 274 et N° 4 133 825. Tous ces brevets sont cités à titre de références dans le présent mémoire.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 938 968 précité révèle l'utilisation d'une zone de réaction à haute température dans laquelle une réaction simultanée de conversion et de méthanation est conduite par passage sur un catalyseur remarquable défini dans les colonnes 3 et 4 de ce brevet. Ce procédé ne pratique pas le recyclage du produit dans la charge et il est mis en oeuvre à de hautes températures (de 492°C à l'admission à 871°C à la sortie).

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 958 956 précité fait connaître un procédé dans lequel un système à boucle fermée est utilisé pour charger de l'eau dans le gaz de synthèse traité comme charge dans le procédé. Le procédé illustré n'utilise manifestement pas de courant de recyclage du produit et implique une zone isothermique de méthanation.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 017 274 fait connaître un procédé de méthanation de gaz bruts épurés contenant plus de 3 moles % d'oxyde de carbone et ayant une concentration en méthane inférieure à 25 moles %. Dans le procédé en question, de l'eau ou de la vapeur d'eau est ajoutée à la charge introduite dans la zone des réactions

simultanées de conversion et de méthanation et un catalyseur de reformage à la vapeur d'eau est utilisé dans la zone des réactions simultanées de conversion et de méthanation. Ce procédé n'utilise manifestement pas de recyclage du produit.

5 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 133 825 concerne un procédé dans lequel une portion du produit venant d'une zone de réaction simultanée de conversion et de méthanation est recyclée comme diluant dans la charge de gaz de synthèse admise dans une zone de conversion et de
10 méthanation simultanées. Dans le procédé en question, de l'eau est ajoutée à la charge de gaz de synthèse.

En considérant les procédés décrits, il est clair qu'un effort continu est actuellement axé sur l'amélioration de procédés de transformation de l'oxyde de carbone en
15 méthane destiné à être utilisé comme substitut du gaz naturel. On vient de découvrir qu'un perfectionnement est accompli dans des procédés dans lesquels l'eau nécessaire aux réactions simultanées de conversion et de méthanation est ajoutée au diluant ou au courant de recyclage mélangés avec
20 le gaz de synthèse avant l'introduction du mélange résultant dans une zone de réaction. Les courants de recyclage ou de diluant constituent chacun une portion du courant de produit sortant d'un réacteur de conversion et de méthanation simultanées et ils sont refroidis avant d'être utilisés comme
25 courant de recyclage ou courant de diluant. Les courants de produit sortant des zones de réactions simultanées de conversion et de méthanation sont à une température relativement haute et créent une grande différence de température dans les échangeurs de chaleur utilisés pour refroidir ces
30 courants et pour engendrer de la vapeur d'eau. Le refroidissement est effectué à une température choisie de manière que lors de l'injection d'eau à l'état liquide, qui se vaporise en pénétrant dans le courant, un refroidissement suffisant soit produit pour amener à la température désirée le courant
35 utilisé comme courant de recyclage ou comme courant de diluant.

La figure unique du dessin annexé illustre schématiquement une forme de mise en oeuvre du procédé de la

présente invention. Sur cette figure, un gaz de synthèse désulfuré est introduit dans le circuit par un conduit 10 d'admission de la charge, un échangeur de chaleur 11 et un conduit 12 qui fait arriver la charge à l'entrée de plusieurs réacteurs 20, 30, 40, 50 et 60 pour la conduite simultanée de la conversion et de la méthanation. Une portion de la charge passant dans la conduite 12 arrive par une conduite 18 dans une conduite 17 et entre ainsi dans le réacteur 20 de conversion et de méthanation. La charge est mélangée avec un courant de recyclage arrivant par une conduite 14 pour former un mélange réactionnel de composition convenable en vue de son utilisation comme courant de charge introduit dans la zone de réaction 20. Le mélange réactionnel est chargé dans le réacteur 20 à une température d'environ 260 à environ 343°C, la composition de la charge étant ajustée de manière à réaliser une élévation de température à travers le réacteur 20 d'environ 137 à environ 302°C. Bien que des plages représentatives aient été indiquées, on peut envisager des températures s'abaissant à 232°C à l'entrée et atteignant 816°C dans le courant de produit déchargé par un conduit 21. Le courant de produit déchargé par le conduit 21 passe dans un échangeur de chaleur 22 et est mélangé avec l'eau arrivant par une conduite 29. Le refroidissement dans l'échangeur de chaleur 22 est suffisant pour donner un courant qui, par addition d'eau arrivant par la conduite 29, est refroidi à une température désirée à mesure qu'il s'écoule par un conduit 21' pour se mélanger avec une portion de la charge s'écoulant de la conduite 12 vers le réacteur 30 en passant par une conduite 28, une vanne 13 et une conduite 23. La charge gazeuse arrivant par la conduite 28 et le diluant du courant de produit arrivant par la conduite 21' sont mélangés et le mélange est introduit par la conduite 23 dans le réacteur 30. Les températures d'admission et de sortie du réacteur 30 sont sensiblement les mêmes que celles du réacteur 20, le produit sortant du réacteur 30 étant introduit par une conduite 31 dans un échangeur de chaleur 32, puis dans une conduite 31' après mélange avec de l'eau arrivant par une conduite 35. Le diluant du courant de

produit circulant dans la conduite 31' est introduit dans le mélange avec une portion de la charge gazeuse introduite dans le réacteur 40 par une conduite 38, une vanne 13 et une conduite 33. Les températures d'admission et de sortie dans le réacteur 40 sont sensiblement les mêmes que dans les réacteurs 20 et 30, le produit gazeux étant déchargé du réacteur 40 par une conduite 41 et étant introduit dans un échangeur de chaleur 42, où le courant est refroidi et introduit dans une conduite 41' dans laquelle il est mélangé avec de l'eau chargée par une conduite 44. Le mélange résultant va se mélanger par une conduite 41' avec un courant de charge gazeuse venant de la conduite 12 par l'intermédiaire d'une conduite 48 et d'une vanne 13 pour produire un mélange réactionnel dans une conduite 43 qui débouche dans le réacteur 50. Les températures d'admission et de sortie dans le réacteur 50 sont sensiblement les mêmes que les températures dans les réacteurs 20, 30 et 40, le produit gazeux sortant du réacteur 50 étant recueilli par une conduite 51 et introduit dans un échangeur de chaleur 52 où il est refroidi, puis envoyé dans une conduite 51' où il se mélange avec une quantité additionnelle de la charge gazeuse passant dans une conduite 58 et par une vanne 13 pour former un mélange réactionnel dans une conduite 53 introduisant la charge dans le réacteur 60. Le produit réactionnel sortant du réacteur 60 est introduit par une conduite 61 dans un échangeur de chaleur 62 où il est refroidi, puis s'écoule par une conduite 61' qui divise le courant en une portion passant dans une conduite 62' et une portion passant dans une conduite 67. L'eau dont la présence est nécessaire dans les échangeurs de chaleur 22, 32, 42, 52 et 62 est fournie par une conduite 24, l'écoulement étant réglé de la manière désirée par des vannes 25 pour produire de la vapeur à haute température. La vapeur à haute température est récupérée par une conduite 26 et acheminée vers son poste d'utilisation dans le procédé ou en un autre point. L'eau arrivant par les conduites 29, 35 et 44 est fournie par une conduite 34 partant avantageusement d'une source de condensat ou d'une source similaire, l'écoulement s'effectuant par les

conduites 21', 31' et 41' étant commandé par des vannes 29', 35' et 44'.

La portion du produit gazeux passant dans la conduite 62' est à une température choisie de manière qu'une
5 quantité additionnelle d'eau injectée par une conduite 63 et une vanne 64 soit vaporisée avant la compression du courant recyclé 62' dans un compresseur 70 en vue du recyclage dans le réacteur 20. Un ballon de séparation 65 comprenant une
10 conduite 66 de décharge d'eau est incorporé à la conduite 62' de manière à empêcher le passage d'eau à l'état liquide dans le compresseur 70. Ce dernier comprime le courant de gaz recyclé et le décharge à une pression élevée par une conduite 71 dans un échangeur de chaleur 72 où le courant recyclé est chauffé. Le courant recyclé chauffé passe ensuite dans une
15 conduite 73 et il est mélangé avec de la vapeur d'eau introduite par une conduite 15 et une vanne 16 de manière à produire un mélange qui s'écoule par une conduite 14.

L'autre portion du produit gazeux sortant du réacteur 60 arrive par une conduite 67 dans un échangeur de
20 chaleur 68 où des quantités appréciables d'eau sont condensées et déchargées par une conduite 69, le courant gazeux résultant entrant par une conduite 67' dans un récipient 80 d'élimination de l'anhydride carbonique, dans lequel des quantités notables d'anhydride carbonique sont
25 déchargées par une conduite 81, le gaz résultant passant dans une conduite 82 dans laquelle il est divisé en deux portions, la première étant introduite par une conduite 84 et par un échangeur de chaleur 85 dans un réacteur 90 d'épuration par méthanation où la teneur en oxyde de carbone du courant
30 gazeux est réduite par formation de quantités additionnelles de méthane. Le produit gazeux sortant du réacteur 90 est recueilli par une conduite 91 et mélangé avec l'autre portion du courant venant de la conduite 82 par une conduite 83, le mélange résultant étant introduit par une conduite 92 dans un
35 second réacteur 100 d'épuration par méthanation dans lequel des quantités additionnelles d'oxyde de carbone sont converties en méthane de manière à réduire davantage la teneur en oxyde de carbone du courant gazeux. Le courant

gazeux de produit sortant du réacteur 100 est recueilli par une conduite 101, introduit dans l'échangeur de chaleur 11 et déchargé dans une canalisation de produit, vers un autre traitement, etc., par une conduite 102.

5 On observe dans la mise en oeuvre du procédé de la présente invention qu'une certaine latitude dans la quantité d'eau ajoutée à chacun des courants utilisés comme diluant avec la charge gazeuse entrant dans les réacteurs 20, 30, 40 et 50, est possible, attendu que de l'eau est ajoutée
10 à chacun de ces courants par un circuit indépendant. En revanche, lorsque de l'eau est ajoutée au mélange constituant la charge gazeuse, la composition dudit mélange est constante pour tous les réacteurs, la quantité d'eau ajoutée étant déterminée par la quantité ajoutée de charge gazeuse. En
15 outre, la quantité d'eau ajoutée au courant recyclé laisse également une certaine latitude, attendu que cette quantité ne dépend pas d'un quelconque autre courant, mais qu'elle est simplement déterminée par la quantité d'eau que le courant passant dans la conduite 14 doit contenir. On a trouvé en
20 outre que l'addition d'eau en amont du compresseur 70 a pour conséquence une amélioration de l'efficacité de mise en oeuvre du procédé. L'addition d'eau par une conduite 64 a pour effet qu'un courant plus froid circule vers le compresseur 70 et réduit la puissance nécessaire de ce
25 dernier. L'utilisation de vapeur d'eau dans le circuit de recyclage est également désirable en ce qui concerne le courant passant dans le réacteur 20, c'est-à-dire le premier réacteur de conversion et de méthanation simultanées.

Un autre avantage offert par le procédé de la
30 présente invention réside dans la production de vapeur d'eau à haute pression. Une dépense importante liée à des procédés de conversion d'oxyde de carbone en méthane est le coût des échangeurs de chaleur qui sont nécessaires. Grâce au perfectionnement offert par la présente invention, les courants de
35 produit ayant la plus haute température sont utilisés pour produire de la vapeur d'eau à haute pression, le refroidissement depuis des températures plus basses jusqu'à la température de réaction étant effectué au moins en partie

par la vaporisation de l'eau à l'état liquide plutôt que par des moyens d'échange de chaleur, c'est-à-dire que la température différentielle dans les échangeurs de chaleur 22, 32, 42, 52 et 62 est optimisée puisque le refroidissement s'effectue depuis un courant à haute température jusqu'à une température supérieure à celle qui est utilisée dans le réacteur suivant. En d'autres termes, le refroidissement final est effectué par la vaporisation d'eau venant des conduites 29, 35 et 44. Il en résulte la possibilité d'utiliser des échangeurs de chaleur moins puissants, parce qu'avec une plus grande différence de température, la surface utile des échangeurs de chaleur est grandement réduite. De plus, la dissipation totale de chaleur effectuée dans l'échangeur de chaleur est réduite par l'injection d'eau à l'état liquide, ce qui réduit donc davantage la surface utile de l'échangeur de chaleur. Par conséquent, une amélioration notable est réalisée dans la production plus rentable d'une vapeur d'eau de haute qualité.

Il y a lieu de remarquer qu'il n'y a pas d'addition d'eau au courant 51', attendu qu'il n'est pas désirable d'ajouter de l'eau à ce courant puisque le réacteur 60 ne fonctionne pas dans les mêmes conditions que les réacteurs 20, 30, 40 et 50. En particulier, le réacteur 60 est utilisé pour déclencher les réactions d'épuration, c'est-à-dire que le réacteur 60 est utilisé pour amorcer la réduction de la quantité d'oxyde de carbone dans la charge et que, par conséquent, le réacteur 60 fonctionne à une température d'admission d'environ 260 à environ 343°C, mais à une température de sortie généralement plus faible que les réacteurs 20, 30, 40 et 50. Les températures plus hautes peuvent exister dans la conduite 61 de produit selon la quantité d'oxyde de carbone disponible pour la réaction dans le réacteur 60 ou dans un réacteur similaire. En tout cas, la vapeur de traitement passant de la conduite 61 dans l'échangeur de chaleur 62 ne nécessite pas de refroidissement à une basse température, attendu qu'elle est ou bien recyclée ou bien destinée au traitement subséquent de formation du courant de produit renfermant du méthane.

EXEMPLE

On a effectué une simulation sur ordinateur de la conduite du procédé de l'invention et on a déterminé selon les indications données sur le tableau suivant les températures, les pressions et les compositions des courants indiqués sur la figure unique du dessin annexé.

5

T A B L E A U

No du courant	15	73	12	18	17	21	29	28	23	31	35	38	33	41	44
Température (°C)	399	329	234	234	318	538	204	234	310	538	204	234	310	538	204
Pression absolue (MPa)	3,95	2,62	2,62	2,62	2,62	2,58	3,15	2,62	2,54	2,50	3,15	2,62	2,45	2,41	3,15
Composition (moles/h)	465	4067	6699	1102	5634	5306	805	1238	7349	6876	1041	1601	9518	8908	1351
H ₂ O (moles %)	100	42,8	1,0		39,3	36,8	100		37,6	36,7	100		37,6	36,6	100
H ₂ (moles %)		3,2	28,5	28,5	7,9	7,1		28,5	9,9	7,2		28,5	10,0	7,4	
CH ₄ (moles %)		21,7	6,9	6,9	17,0	21,3		6,9	16,6	21,3		6,9	16,5	21,2	
CO (moles %)		0,4	60,3	60,3	12,1	1,7		60,3	11,4	1,7		60,3	11,4	1,7	
CO ₂ (moles %)		31,4	2,4	2,4	23,1	32,6		2,4	24,0	32,6		2,4	24,0	32,6	
C _n H _m (moles %)			0,3	0,3	0,1			0,3	Traces	--		0,3	Traces	--	
N ₂ (moles %)		0,5	0,6	0,6	0,5	0,5		0,6	0,5	0,5		0,6	0,5	0,5	

10

No du courant

No du courant	48	43	51	58	53	61	62'	63	71	67	69	67'	82	101
Température (°C)	234	310	538	234	310	454	168	91	208	279		146	104	373
Pression absolue (MPa)	2,62	2,37	2,32	2,62	2,28	2,24	2,16	3,15	2,69	2,16		2,27	1,95	1,88
Composition (moles/h)	2077	12336	11546	681	12227	11625	3677	389	4067	7948	548	7400	2460	2336
H ₂ O (moles %)		37,6	36,6		34,6	36,7	36,7	100	42,8	36,7	100	32,0	6,1	10,2
H ₂ (moles %)	28,5	10,1	7,5	28,5	8,6	3,6	3,6		3,2	3,6		3,8	11,4	2,9
CH ₄ (moles %)	6,9	16,5	21,1	6,9	20,4	24,0	24,0		21,7	24,0		25,8	77,6	84,4
CO (moles %)	60,3	11,4	1,8	60,3	5,0	0,5	0,5		0,4	0,5		0,5	1,5	Traces
CO ₂ (moles %)	2,4	23,9	32,5	2,4	30,9	34,7	34,7		31,4	34,7		37,3	1,7	0,7
C _n H _m (moles %)	0,3	Traces	--	0,3	Traces									
N ₂ (moles %)	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5		0,6	1,7	1,8

2467834

Il y a lieu de remarquer que le procédé de la présente invention permet d'obtenir simplement les mêmes conditions réactionnelles dans les réacteurs 30, 40 et 50. Ceci est très avantageux, parce que l'on peut ainsi optimiser la durée de vie et l'efficacité du catalyseur. Une température d'admission légèrement plus haute est utilisée dans le réacteur 20 parce qu'il est avantageux que la température à l'entrée du récipient 20 soit légèrement supérieure en tant que précaution contre le potentiel élevé de formation de nickel-carbonyle. La formation de nickel-carbonyle n'est pas aussi probable dans les réacteurs 30, 40 et 50, et on utilise donc des températures d'admission un peu plus basses.

En résumé, il y a lieu de remarquer que le perfectionnement conforme à la présente invention permet d'améliorer le rendement de production de vapeur à haute température à partir des courants de produit venant des zones de réactions simultanées de conversion et de méthanation et que l'addition d'eau au courant de recyclage ou au courant de diluant au cours du traitement confère au procédé une plus grande souplesse. Par la mise en oeuvre de la présente invention, il n'y a pratiquement pas d'addition d'eau au courant de charge gazeuse parce que toute l'eau de traitement est ajoutée au courant recyclé ou au courant de dilution. Le terme "recyclage" utilisé dans le présent mémoire désigne le recyclage d'une portion du courant de produit du réacteur 60 avec retour au réacteur 20 comme diluant en contraste avec l'utilisation des courants de produit provenant des divers réacteurs comme diluant dans le réacteur suivant.

Il va de soi que de la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Procédé perfectionné de production d'un substitut de gaz naturel contenant du méthane à partir de gaz primaire de synthèse contenant de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans un rapport molaire H_2/CO inférieur à 3, comprenant les étapes qui consistent à :
- (a) chauffer et ajouter de l'eau au gaz de synthèse;
 - (b) diviser le gaz de synthèse en au moins deux portions;
 - (c) mélanger un courant refroidi de gaz de recyclage (14) venant du produit gazeux d'une réaction simultanée de conversion et de méthanation avec une première portion (12) du gaz de synthèse pour former un premier mélange;
 - (d) soumettre le premier mélange à des réactions simultanées de conversion et de méthanation par passage sur un catalyseur dans une première zone de réaction pour former un premier produit gazeux;
 - (e) refroidir le premier produit gazeux;
 - (f) mélanger une seconde portion du gaz de synthèse avec au moins une portion du premier produit gazeux refroidi comme courant de dilution pour former un second mélange;
 - (g) soumettre le second mélange à des réactions simultanées de conversion et de méthanation par passage sur un catalyseur dans une seconde zone de réaction pour former un second produit gazeux; et
 - (h) recycler au moins une portion du produit gazeux refroidi venant de la dernière zone de réaction simultanée de conversion et de méthanation dans le mélange formé avec la première portion du gaz de synthèse,
- caractérisé en ce que le perfectionnement consiste :
- (i) à n'ajouter essentiellement pas d'eau au gaz de synthèse (10); et
 - (j) à ajouter de l'eau (29) à l'état liquide à au moins une portion des courants de dilution après refroidissement de manière à refroidir davantage les courants de dilution par vaporisation de ladite eau à l'état liquide.

2. Perfectionnement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau à l'état liquide est ajoutée au courant de recyclage dans la première zone de réaction après refroidissement (22) dudit courant de recyclage pour couvrir une partie des besoins du procédé et pour refroidir davantage le courant de recyclage par vaporisation de l'eau à l'état liquide.

3. Perfectionnement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé comprend plus de deux zones de réactions simultanées de conversion et de méthanation.

4. Perfectionnement suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'il n'y a pas d'addition d'eau au courant de dilution introduit dans la dernière zone de réaction simultanée de conversion et de méthanation.

5. Perfectionnement suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le procédé comprend cinq zones (20, 30, 40, 50, 60) de réactions simultanées de conversion et de méthanation.

6. Perfectionnement suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la composition du mélange du gaz primaire de synthèse et du diluant chargé dans les deuxième, troisième et quatrième zones de réaction (30, 40, 50) est sensiblement la même.

