

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 631 949**
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **88 07195**

⑮ Int Cl^a : C 01 B 3/32.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

⑳ Date de dépôt : 27 mai 1988.

㉑ Priorité :

⑳ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 48 du 1^{er} décembre 1989.

㉒ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

㉓ Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.* —
FR.

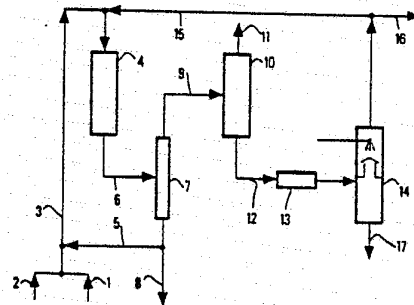
㉔ Inventeur(s) : Daniel Durand ; Adrien Orioux ; Philippe
Courtly ; Serge Mouratoff.

㉕ Titulaire(s) :

㉖ Mandataire(s) :

㉗ Procédé de production d'hydrogène de haute pureté par reformage catalytique du méthanol.

㉘ Procédé de production d'hydrogène par vaporeformage du méthanol, dans lequel on fait réagir 4, sous une pression relativement élevée, de l'eau et du méthanol sur un catalyseur approprié, on contacte 10 les gaz issus de la réaction, après condensation 7 sous une pression relativement élevée avec un agent d'adsorption, de manière à adsorber les sous-produits de la réaction et à libérer un gaz riche en hydrogène 11, et on désorbe périodiquement sous une pression relativement basse, les sous-produits qui sont recyclés au réacteur de vaporeformage 4 en même temps qu'une fraction de l'hydrogène présent dans la zone d'adsorption 10, après les avoir soumis à une recompression 13 et à un traitement d'enlèvement 14 sous une pression relativement élevée, d'au moins une portion du dioxyde de carbone.



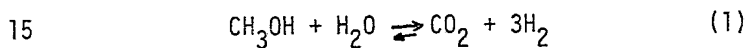
FR 2 631 949 - A1

D

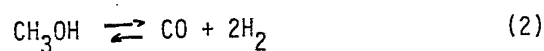
La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par vaporeformage catalytique du méthanol. Ce procédé permet de produire un hydrogène de pureté élevée, pouvant atteindre ou dépasser 99,99%, et avec un rendement, par rapport au méthanol, pouvant atteindre ou dépasser 95%, tel que défini ci-après.

On sait que, à l'heure actuelle, la majeure partie de l'hydrogène utilisé dans le monde provient du reformage à la vapeur ou de l'oxydation partielle du gaz naturel. Ce dernier n'est pas toujours disponible à l'endroit voulu. Aussi, pour des besoins locaux limités, on préfère partir de charges liquides plus facilement stockables telles que le méthanol.

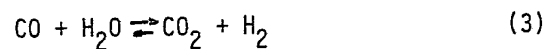
La production d'hydrogène à partir du méthanol est fondée sur la réaction bien connue (FR-1549 206 et 1599 852) de reformage catalytique du méthanol à la vapeur d'eau :



laquelle peut être considérée comme la somme de



et



20 la réaction (2) étant inverse de celle de synthèse, et la réaction (3) étant celle de conversion du CO à la vapeur d'eau.

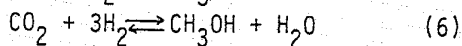
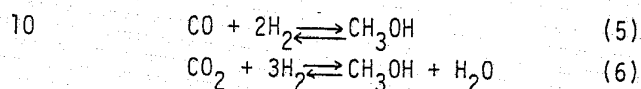
Toutes ces réactions sont équilibrées.

Le rendement en hydrogène, défini par rapport à la réaction (1), est défini par l'équation (4)

$$RH_2 (\%) = \frac{100 \cdot H_2}{3 \cdot CH_3OH} \quad (4)$$

où H_2 et CH_3OH sont respectivement le nombre de molécules gramme
5 d'hydrogène produit et de méthanol mis en réaction.

En vertu du principe de microréversibilité, connu de l'homme
de l'Art, la réaction de vaporeformage du méthanol peut être mise en
oeuvre en présence de l'un quelconque des catalyseurs déjà proposés
pour les réactions de synthèse du méthanol.



L'opération de reformage se réalise à des températures
15 généralement comprises entre 150 et 350°C, de préférence entre 250 et
350°C, sous des pressions comprises entre 0,5 et 10 MPa, de préférence
entre 1 et 5 MPa et avec des rapports molaires eau/méthanol compris
entre 1 et 10 et de préférence entre 1,5 et 5. On peut opérer en phase
gazeuse ou en présence d'une phase liquide constituée, par exemple,
20 par un hydrocarbure ou une coupe d'hydrocarbures de poids spécifique
compris entre 0,65 et 0,90.

Le catalyseur de la réaction peut être un catalyseur solide
classique de la synthèse haute pression du méthanol par exemple
(Cr-Zn) ou basse pression, par exemple du cuivre associé à du zinc
25 et/ou à du fer et à au moins un métal M choisi dans le groupe de
l'aluminium et/ou du chrome. Ces catalyseurs se présentent
généralement sous forme d'oxydes mixtes ou du mélange en des
proportions diverses des oxydes simples constituants. Ces catalyseurs
peuvent être conditionnés soit en éléments massiques, c'est-à-dire
30 constitués par des oxydes des éléments actifs, soit en éléments
supportés. Dans ce dernier cas leurs liants ou leurs supports peuvent

être par exemple de la silice, de l'alumine, le mélange de ces deux matériaux, ou un matériau plus complexe tel que les aluminates à structure spinelle (aluminates de magnésium, de zinc, de fer ou de cobalt) ou de structure perovskite (aluminates de terres rares de numéros atomiques 57 à 71 inclus) ou encore être constitués d'oxydes mixtes à base de zircone (ZrO_2 -MgO, ZrO_2 terres rares, etc...)

Cette réaction catalytique de vaporeformage du méthanol pour la production d'hydrogène est généralement conduite en phase gazeuse (brevet belge n°884.720, demande de brevet japonais n°59-128202 et demande de brevet français n°86/17712) mais aussi en phase liquide (demande de brevet français n°87/02355). Cette réaction, d'après les équations de réactions 1 et 2 donne naissance à des sous produits dont les plus importants sont le gaz carbonique (environ 25% volume) et l'oxyde de carbone (environ 0,5 à 3% volume).

Différents systèmes de purification de l'hydrogène sont généralement proposés .

On connaît (par exemple brevet US 4553 981) un système fondé sur le principe d'adsorption sélective sous pression des constituants d'un mélange gazeux, autres que l'hydrogène, en présence de masses adsorbantes (tamis moléculaire, charbon actif...) que l'on régénère généralement à température ambiante, par dépressurisation et purge. Pour réaliser, en continu, le cycle complet (généralement appelé Pressure Swing Adsorption = PSA) deux réacteurs minimum d'adsorbants sont nécessaires: le premier en phase d'adsorption tandis que le second est opéré selon les différentes phases de régénération.

Ce procédé présente l'avantage de produire un hydrogène de très grande pureté (par exemple au moins égale à 99,99%) et il est tout à fait adapté à la pression opératoire (par exemple 0,5 à 5 MPa) du procédé de vaporeformage du méthanol, tel que décrit, par exemple dans la présente invention. Cependant le rendement en hydrogène

(hydrogène sortie/hydrogène entrée en pour-cent) est assez faible (70 à 80%) et incompatible en l'état avec les caractéristiques recherchées dans la présente invention (rendement en hydrogène par rapport au méthanol de charge au moins égal à 95%). De plus, ce rendement diminue avec la pression opératoire; de 80% environ à 3 MPa, il devient 70% environ à 1 MPa.

D'autres systèmes permettent de purifier l'hydrogène, en particulier par décarbonatation du gaz par lavage dans un solvant (méthanol, amines...) suivi :

- soit d'une conversion catalytique de l'oxyde de carbone (DE 3332314)
- soit d'une méthanation et/ou méthanolation des oxydes de carbone mais, uniquement si leur concentration n'est pas trop élevée (de l'ordre du pourcent) (EP 139423).

Une association de ces 3 systèmes permet d'augmenter le rendement en hydrogène, au moins à 95%, mais malheureusement la pureté de l'hydrogène ne dépasse généralement pas les 99,95%, ce qui se révèle insuffisant pour de nombreuses utilisations du produit.

Pour améliorer le rendement en hydrogène (pureté supérieure à 99,99%), la demande de brevet japonais n°59 128202 propose le recyclage d'une partie de la purge du PSA (purge riche en hydrogène) en amont du réacteur. Ce dispositif permet une amélioration de 10 à 15% du rendement en hydrogène par rapport au rendement maximum (70 à 80%) indiqué ci-avant pour le procédé PSA couplé à un vaporeformage de méthanol, sans recyclage de la purge du PSA.

Tout en pouvant conduire à un rendement amélioré, mais très inférieur à celui décrit dans la présente demande d'invention, ce procédé présente l'inconvénient de recycler au réacteur des quantités importantes de CO_2 , lequel dans les conditions thermiques de la réaction se comporte essentiellement en gaz inerte et

s'accumule, provoquant en outre une diminution sensible de l'activité du catalyseur .

Le nouveau procédé que propose la demanderesse permet d'obtenir simultanément un hydrogène de pureté au moins égale à 99,99% et un rendement en hydrogène au moins égal à 95%, même si la réaction de vaporeformage du méthanol est conduite à relativement basse pression , par exemple 0,8 à 2 MPa, bien que l'on puisse opérer sous des pressions de l'ordre de 0,5 à 5 MPa, dans un réacteur isotherme ou adiabatique , à écoulement axial ou radial, opéré en phase gazeuse ou encore en présence d'une phase liquide jouant le rôle de fluide caloporteur.

Le procédé, objet de la présente invention, est défini comme suit : La production d'hydrogène est réalisée par vaporeformage catalytique du méthanol, en faisant réagir sous pression relativement élevée du méthanol et de l'eau sur un catalyseur de conversion du méthanol en hydrogène. L'effluent gazeux issu de la réaction, après condensation d'une partie des réactifs non transformés est contacté avec un agent d'adsorption, sous pression relativement élevée, de manière à adsorber les sous-produits, y inclus du dioxyde de carbone, et à libérer un gaz riche en hydrogène. Cet agent d'adsorption est régénéré cycliquement sous une pression relativement basse en libérant de l'hydrogène et les sous-produits qui avaient été adsorbés. Ce gaz de désorption renfermant principalement de l'hydrogène et du gaz carbonique est soumis à une recompression puis à un traitement d'enlèvement, sous pression relativement élevée, d'au moins une portion du dioxyde de carbone, avant renvoi à la zone de vaporeformage du méthanol. La décarbonatation (enlèvement de CO_2) peut être réalisée par un lavage soit par l'eau et/ou le méthanol de la charge soit par une solution aqueuse d'amine ou d'alcanolamine, par exemple une solution aqueuse de mono et/ou de diethanolamine. Dans ce dernier cas on peut utiliser une solution, par exemple, deux fois molaire de

diethanolamine pour réaliser le lavage des gaz à une pression sensiblement équivalente à celle du réacteur de vaporeformage du méthanol et à une température voisine de la température ambiante, par exemple 0-40°C et 0,5 à 5 MPa . La solution obtenue, avant recyclage à la tour de lavage, est régénérée par chauffage à une température comprise, par exemple, entre 60 et 140°C, avant dépressurisation à une pression voisine de la pression atmosphérique. Dans ces conditions le taux de décarbonation du gaz peut être compris entre 95 et 99,9%.

10 Pour atteindre la pression ci-dessus, il est nécessaire de recomprimer les gaz de purge qui sont habituellement à 0,1-0,4 MPa .

Dans une version perfectionnée dudit procédé, l'effluent gazeux de l'unité de décarbonation, qui renferme par exemple 3 à 7% en volume de CO, est traité dans un réacteur de conversion à basse température du CO, selon la réaction (3) ci-dessus. L'effluent gazeux issu de ce convertisseur de CO est ensuite recyclé, au moins en partie, à l'entrée du réacteur de vaporeformage du méthanol.

20 Dans ce réacteur de conversion du CO, renfermant un catalyseur massique, à base de cuivre associé à du zinc et/ou du fer et éventuellement à de l'aluminium et/ou du chrome, on opère à une température comprise entre 160 et 300°C mais de préférence entre 180 et 250°C, une pression comprise entre 0,5 et 10 MPa mais de préférence entre 0,9 et 4,5 MPa et avec un rapport molaire H_2O/CO compris entre 1 et 30 mais de préférence 2 à 20. L'eau nécessaire à la réaction de vaporeformage du méthanol, dont le rapport massique H_2O/CH_3OH à l'entrée du réacteur est défini précédemment, peut être introduite, en totalité ou en partie, à l'entrée du réacteur de conversion du CO, avant recyclage - on peut toutefois en purger une faible partie.

30 Cette version perfectionnée du procédé, par des conditions

opératoires mieux adaptées à la conversion du CO : température plus basse, rapport molaire H_2O/CO plus élevé, plus faible teneur en H_2 et CO_2 , permet, en abaissant la teneur en CO de quelques pourcent à moins de 1000 ppm (partie par million), d'augmenter, selon la
5 réaction (3) ci-dessus, le rendement en hydrogène du procédé.

L'adsorption est effectuée le plus souvent sous 0,5 à 5MPa de pression totale, et à une température de 20 à 50°C, par exemple.

La désorption (purge) est effectuée le plus souvent sous 0,1 à 0,4 MPa de pression totale.

10 La totalité du gaz de purge peut être recyclée; on préfère toutefois en recycler 90-99%, dont on enlève le CO_2 comme expliqué plus haut.

La figure 1 décrit un mode de réalisation de l'invention .

15 La figure 2 décrit un mode perfectionné de mise en oeuvre de l'invention.

Le méthanol (1) et l'eau (2) parviennent au réacteur (4) par la conduite (3). Le réacteur (4) reçoit également un recyclage (5) de méthanol et d'eau non-convertis et des gaz recyclés (15) provenant du décarbonateur (14). L'effluent du réacteur parvient par
20 la conduite (6) au condenseur (7) au fond duquel on recueille un condensat dont une partie (5) est recyclée et une autre partie (8) est évacuée comme purge. Les gaz non condensés sont envoyés par la conduite (9) au dispositif d'adsorption (10) de type PSA ou autre. On recueille de l'hydrogène de haute pureté (11). Périodiquement on
25 envoie les gaz de conversion vers un autre adsorbant, non représenté, et on régénère l'adsorbant (purge) par dépressurisation et balayage d'hydrogène. On recueille ainsi un courant de purge (12) qui après passage dans le compresseur (13) parvient à une unité (14)

de lavage aux amines comportant lavage et régénération de la solution d'amine. Le gaz débarrassé d'au moins la majeure partie de CO_2 est en partie recyclé (15) et en partie déchargé (16). Après régénération (enlèvement d'une partie du CO_2), la solution d'amine est recyclée à l'unité de lavage (14) .

La figure 2 comporte les mêmes éléments que la figure 1, à l'exception de ce qui suit : l'eau de réaction est introduite en partie ou en totalité (en totalité sur la fig.2) par la conduite (18) au lieu de la conduite (2), et le gaz décarbonaté issu de l'unité de lavage(14) additionné de cette eau passe dans un convertisseur de CO (19) avant de parvenir aux conduites (15 et 16).

En règle habituelle, la purge (16) peut représenter 1 à 30% de préférence 1 à 10% en volume du gaz provenant du décarbonateur (14) ou du convertisseur (19); le complément est recyclé (15) .

La purge (8) représente, par exemple, 0,1 à 5% de l'effluent liquide du condenseur (7), le complément étant recyclé (5).

Le procédé de l'invention présente donc les avantages de pouvoir produire à la fois :

- un hydrogène de très grande pureté (supérieure à 99,99%)
- avec un rendement supérieur à 95% ce qui permet d'économiser de la matière première (méthanol)
- même sous une pression relativement faible (environ 1 MPa) qui évite d'utiliser des matériaux spéciaux, requis généralement pour pouvoir travailler à plus forte pression.

Exemple 1 comparatif

Le schéma est celui de la figure 1; toutefois les éléments (13) à (17) sont absents et la purge (12) est brûlée.

On injecte, dans un réacteur tubulaire contenant 800 l de catalyseur au cuivre, (par exemple contenant en poids 40% Cu, 24% Fe, 11% Cr), 10,3 kmole/h d'eau et 10,25 kmole/h de méthanol. La pression de la réaction de vaporeformage est maintenue à 1 MPa et la température du fluide caloporteur à 270°C. Sous ces conditions le taux de transformation du méthanol est d'environ 90%. Après condensation, les réactifs liquides (H₂O, CH₃OH) non transformés sont en partie (99%) recyclés au réacteur et en partie (1%) soutirés comme purge. Les effluents gazeux, non condensés, sont séparés par adsorption sélective (PSA). Avec un taux de récupération, de l'hydrogène à 99,99% de pureté, de 70% à la sortie du PSA le rendement (R) en hydrogène défini par la relation :

$$R = \frac{\text{nbre moles H}_2 \text{ purifié (sortie PSA)}}{3 \cdot \text{nbre moles de méthanol (appoint)}}$$

est de 66%. La purge du PSA (contenant 30% de l'hydrogène produit) est mélangée au gaz qui alimente les brûleurs de l'installation .

EXEMPLE 2 comparatif

Le schéma est celui de la figure 1; toutefois les éléments 14 et 17 sont absents. Le catalyseur et les conditions opératoires du réacteur de vaporeformage sont identiques à celles de l'exemple 1 à l'exception que l'on recycle après recompression, la fraction riche en hydrogène de la purge du PSA, le reste étant évacué. Cette fraction recyclée peut représenter environ 40% en volume de la purge totale et renfermer environ 60% de la quantité d'hydrogène contenue dans cette purge.

En procédant ainsi on obtient un hydrogène à 99,99% de pureté avec seulement un rendement en hydrogène d'environ 83,2%.

En outre, on observe une désactivation (tableau récapitulatif) un peu plus rapide du catalyseur.

EXEMPLE 3 (fig.1)

La réaction de vaporeformage du méthanol (4) et la
5 purification (10) de l'hydrogène produit (par PSA) sont conduites
selon les conditions opératoires de l'exemple 1. Cependant la purge du
PSA (12) au lieu d'être brûlée, subit une recompression à 1,1 MPa (13)
puis un lavage (14), par une solution aqueuse de diéthanolamine (4M) à
30°C sous 1,1 MPa pour éliminer 99% du dioxyde de carbone (17) et
10 enfin est recyclée (15), à environ 95%, à l'entrée du réacteur. 5%
sont donc éliminés comme purge (16).

En procédant ainsi, on obtient une production d'hydrogène de
pureté égale à 99,99% avec un rendement, par rapport au méthanol, de
95,1%.

15 EXEMPLE 4 (fig.2)

La réaction de vaporeformage du méthanol, et les étapes de
purification de l'hydrogène et de décarbonatation de la purge du PSA
sont conduites selon les conditions de l'exemple 3. Toutefois cette
purge décarbonatée pouvant contenir 5 à 10% volume d'oxyde de carbone
20 est envoyée, sous 1,1 MPa, dans un réacteur de conversion basse
température du CO. Ce réacteur (19) renferme 150 kg de catalyseur au
cuivre (par exemple 50% Cu, 4% Al, 25% Zn); on injecte (18) à
co-courant avec le gaz de purge 10,9 kmol d'eau. La réaction de
conversion du CO est conduite sous 1,05 MPa, à une température d'entrée
25 de 210°C, ce qui permet de convertir 91% du CO. Comme dans l'exemple 1
on recycle au réacteur de vaporeformage du méthanol, 95% des gaz issus
du réacteur de conversion du CO; 5% sont éliminés dans la purge (16).
En procédant ainsi, le rendement (R) en hydrogène de pureté 99,99% est
de 95,9%.

Tableau récapitulatif

Dans le tableau ci-dessous sont portés, pour chacun des exemples décrits, les rendements (R) en hydrogène (pureté supérieure à 99,99%) obtenus lors de la réaction de reformage du méthanol sous une pression de 1 MPa, avec ou non, un recyclage total ou en partie de la purge du PSA, décarbonatée ou non.

Par ailleurs, on a porté les températures exigées au réacteur de vaporeformage pour produire la même quantité d'hydrogène (à 99,99% de pureté), avec un taux de transformation du méthanol de 90% par passe, après 100 et 1500 heures de fonctionnement.

Exemples	Rendement (R = $H_2/3CH_3OH$) en hydrogène à 99,99% de pureté	Température (°C) pour une conversion du méthanol de 90% par passe	
		après 100h	après 1500h
1	66%	280	285
2	81,2%	275	285
3	95,1%	270	275
4	95,9%	270	275

On constate ainsi la supériorité des résultats obtenus (exemples 3 et 4) : meilleur rendement, moindre désactivation.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par vaporeformage catalytique du méthanol, dans lequel on fait réagir de l'eau avec du méthanol dans une zone de réaction, au contact d'un catalyseur de conversion du méthanol en hydrogène sous pression relativement élevée, puis on contacte l'effluent de la zone de réaction avec un agent d'adsorption sous pression relativement élevée, de manière à adsorber les sous-produits, y inclus du dioxyde de carbone, et à libérer un gaz riche en hydrogène, et dans lequel on désorbe périodiquement sous pression relativement basse les sous produits qui avaient été adsorbés, et enfin on recycle à la zone de réaction un courant de gaz désorbé renfermant une partie au moins desdits sous-produits, caractérisé en ce que le gaz recyclé est soumis à une recompression puis à un traitement d'enlèvement d'au moins une portion du dioxyde de carbone sous pression relativement élevée avant renvoi à la zone de réaction.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on envoie à la zone de réaction 90-99% en volume du gaz recyclé dont au moins une partie du dioxyde de carbone a été enlevée.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'effluent de la zone de réaction est soumis à un refroidissement avant mise en contact avec l'agent d'adsorption, de manière à condenser de l'eau et du méthanol n'ayant pas réagi, et on renvoie l'eau et le méthanol condensés à la zone de réaction.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel au moins une partie du gaz recyclé, après enlèvement d'au moins une portion du dioxyde de carbone, est traitée au contact d'un catalyseur de conversion du monoxyde de carbone avant renvoi à la zone de réaction.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la réaction et la mise en contact avec l'agent d'adsorption s'effectuent sous 0,5 à 5 MPa, la désorption sous 0,1 à 0,4 MPa et le traitement d'enlèvement du dioxyde de carbone recyclé sous 0,5 à 5 MPa .
5
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'enlèvement du dioxyde de carbone est effectué par lavage au moyen d'un solvant du groupe eau, méthanol, monoéthanolamine, diéthanolamine et leurs mélanges.
- 10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on enlève 80 à 100% du dioxyde de carbone du gaz recyclé.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la réaction de l'eau avec le méthanol est conduite en présence d'une phase liquide constituée par un hydrocarbure ou une coupe d'hydrocarbures de poids spécifique compris entre 0,65 et 0,90.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la réaction de l'eau avec le méthanol est conduite en présence d'un catalyseur contenant du cuivre, du zinc et/ou du fer, et au moins un métal M choisi dans le groupe de l'aluminium et/ou du chrome.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le gaz désorbé après recompression et enlèvement du dioxyde de carbone est préchauffé, avant recyclage, soit à la température du réacteur de vaporeformage du méthanol, soit à la température du réacteur de conversion du CO.

PL.unique

FIG.1

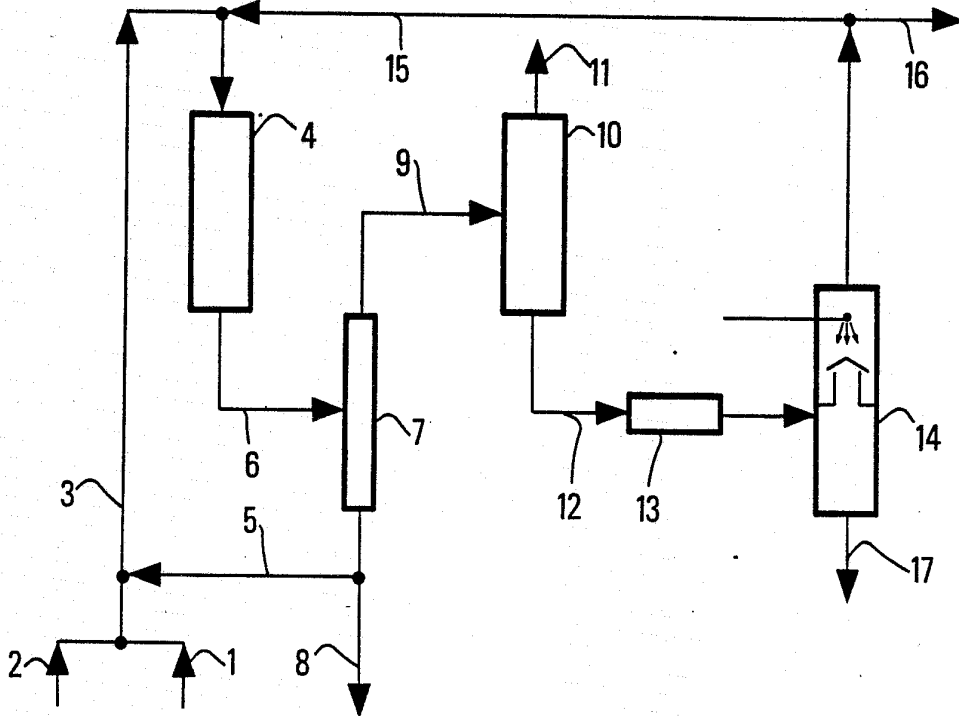


FIG.2

