

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 25031**

---

(54) Procédé pour la mise en œuvre de réactions très exothermiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 9). C 07 C 9/04; B 01 J 23/74; C 07 C 1/04, 31/04.

(22) Date de dépôt..... 25 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 21 du 28-5-1982.

---

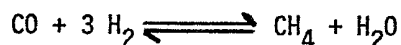
(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, organisme professionnel, résidant en France.

(72) Invention de : François Audibert, André Sugier et Hugo Van Landeghem.

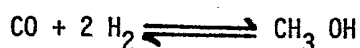
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne la mise en oeuvre d'une réaction catalytique rapide et fortement exothermique entre deux ou plusieurs composés gazeux. Un exemple typique d'une telle réaction est celle qui conduit à la formation de méthane à partir d'un mélange de CO et de H<sub>2</sub> d'après la stoechiométrie globale:



ou celle qui conduit à la formation d'alcools, en particulier de méthanol selon la stoechiométrie globale :



ou encore la synthèse d'hydrocarbures plus lourds que le méthane.

Ces réactions sont si fortement exothermiques (la montée adiabatique de température pour la synthèse du méthane est de l'ordre de 17 °C par pourcent de conversion) que leur mise en oeuvre nécessite dans la plupart des cas une substance diluante, associée ou non à un échange thermique à travers la paroi du réacteur. Plusieurs procédés ont été élaborés utilisant comme diluant soit le mélange gazeux de sortie qui est alors partiellement recyclé avec ou sans injection de vapeur d'eau, soit un liquide, par exemple un hydrocarbure qui, aux conditions de fonctionnement du réacteur, peut évacuer les calories par chaleur sensible et par évaporation.

Un fort taux de recyclage du liquide et de la vapeur condensée permet d'assurer la stabilité thermique du réacteur.

Dans les procédés faisant appel à un liquide, le catalyseur est habituellement utilisé soit sous forme de suspension de fines particules, soit sous la forme de particules immobilisées dans un lit fixe ou en lit bouillonnant.

Il est important que le catalyseur baigne dans le liquide pour assurer partout un bon contact liquide-solide. Ce faisant, on évite l'apparition d'une zone sèche dans le réacteur, laquelle zone pourrait être responsable d'un manque de stabilité thermique, cette zone sèche pouvant atteindre des températures très élevées du fait de la réaction qui peut se dérouler entièrement en phase gazeuse à cet endroit. Aussi a-t-on proposé diverses techniques, utilisant une phase liquide continue, circulant de bas en haut, le catalyseur pouvant être utilisé sous forme

de suspension, sous forme de lit bouillonnant ou sous forme de lit fixe ou mobile. Ces techniques présentent toutefois de graves inconvénients : en particulier les problèmes d'attrition du catalyseur, dûs au déplacement des particules de catalyseur, ne sont pas négligeables, même s'il s'agit  
5 d'un lit dit fixe ; des particules fines de catalyseur peuvent être entraînées hors de la zone réactionnelle, provoquant des emballements de la réaction dans les séparateurs, les échangeurs ou ailleurs dans l'installation ; enfin la productivité du lit catalytique est relativement réduite.

10 Une technique utilisant un courant descendant (trickle flow) du gaz et du liquide a toutefois été proposée (U.S. 2.167.004). Cette technique n'a toutefois donné lieu à aucune réalisation industrielle, du fait que dans cette configuration l'écoulement des fluides à travers le réacteur se fait de telle manière que la phase gazeuse est la phase  
15 continue, le liquide s'écoulant d'une manière générale sous forme de filets ou de gouttes. Or ce type d'écoulement est très propice à la formation de zones sèches, source d'instabilité thermique.

L'instabilité thermique peut parfois être supportée un certain temps par le catalyseur, quand elle est peu intense. Cependant, elle se  
20 traduit inévitablement par une réduction de la durée de vie du catalyseur.

L'invention a pour objet un procédé qui remédie aux inconvénients, à la fois, des procédés à courant liquide ascendant et à courant liquide descendant. On obtient en particulier les résultats suivants :

- 25 - stabilité thermique du réacteur, assurant une longue vie au catalyseur,  
- absence de mouvement du catalyseur, d'où absence d'attrition et formation de fines quasi nulle, et  
- absence d'entraînement de fines particules de catalyseur hors  
30 de la zone de réaction.

On constate en outre une augmentation de la productivité du lit catalytique permettant, à capacité de production égale, de réduire la taille du réacteur.

Le présent procédé consiste à faire circuler en courant descendant les réactifs gazeux et une phase liquide de diluant à travers un catalyseur en lit fixe, la vitesse superficielle de la phase gazeuse et de la phase liquide étant choisies au moins égales à 1,5 centimètres par seconde, de préférence au moins 3 centimètres par seconde. Un domaine préféré de vitesses est de 3 à 20 cm/s.

Par vitesse superficielle, on entend le rapport du débit volumétrique de phase liquide ou gazeuse, dans les conditions de température et pression choisies pour la réaction, à la section du réacteur, considéré à l'état vide de catalyseur.

Bien que le mécanisme de l'invention n'ait pas encore été entièrement élucidé, il semble que l'écoulement du gaz et du liquide soit d'un type différent de celui observé pour les vitesses de circulation plus faibles, par exemple celles couramment utilisées dans les opérations d'hydrotraitement d'hydrocarbures.

La vitesse superficielle optimale dépend, dans une certaine mesure, de la taille des particules de catalyseur et des propriétés physico-chimiques du liquide. Elle semble, par contre, ne dépendre que faiblement de la vitesse superficielle du gaz.

Les particules de catalyseur ont utilement un diamètre moyen de 0,5 à 10 mm, particulièrement 1 à 6 mm, et de préférence 1,5 à 3 mm.

Le catalyseur est l'un quelconque des catalyseurs connus comme utilisables dans la réaction envisagée. Par exemple, pour la synthèse du méthane, on peut utiliser un catalyseur au nickel (catalyseur préféré), au ruthénium, au fer, au cobalt, au molybdène, au rhénium ou un catalyseur de métal noble. Le catalyseur peut être supporté ou non supporté. Des exemples de support sont la silice, l'alumine, la silice-alumine, un aluminat, la thoria, la zircone, la magnésie, le carbure de silicium, le rutile, le carbone ou les supports métalliques, par exemple sous forme de plaques ou de filaments.

Pour la synthèse d'alcools, par exemple du méthanol, on peut utiliser l'un quelconque des catalyseurs connus pour cette réaction, par exemple un catalyseur renfermant du cuivre, du chrome, du fer, du cobalt ou d'autres métaux de transition, ou les oxydes de ces métaux.

Le diluant est un liquide qui, dans les conditions de la réaction, ne prend pas part sensiblement à cette dernière et n'a pas d'effet néfaste sur le catalyseur ; c'est de préférence un hydrocarbure ou une fraction d'hydrocarbures (coupe pétrolière). Ce peut être, par exemple, une coupe gazole, une coupe fuel, une cire de paraffine fondue, une huile aromatique, une huile de silicone ou un polymère liquide de tétrafluoréthylène.

Si le catalyseur est sensible au soufre, on utilisera avantageusement une coupe d'hydrocarbures préalablement désulfurée.

Les liquides ainsi utilisés ont habituellement une densité de 0,4 à 2 g/cm<sup>3</sup> et une viscosité de 0,05 à 10 centipoises (0,05 à 10 mPa.s) dans les conditions de la réaction, ces valeurs étant indicatives et non impératives.

Bien que la stœchiométrie de la réaction soit de 3 moles H<sub>2</sub> pour une mole CO (synthèse du méthane) ou 2 moles H<sub>2</sub> pour une mole de CO (synthèse du méthanol), on peut opérer avec des rapports différents. En particulier, en cas d'emploi d'un défaut d'hydrogène, l'eau formée peut réagir avec le monoxyde de carbone excédentaire en fournissant de l'hydrogène, selon la réaction bien connue  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

On pourra donc utiliser, par exemple, de 1,5 à 4 moles d'hydrogène par mole de monoxyde de carbone.

Pour obtenir les meilleurs résultats du procédé, il est évident qu'il faut assurer une bonne répartition du liquide en tête du réacteur; ce résultat est obtenu à l'aide de dispositifs bien connus dans l'art et dont le choix ne fait pas partie de l'invention. A titre d'exemple, on peut utiliser un dispositif pulvérisateur ou un plateau de distribution en position rigoureusement horizontale et pourvu d'un nombre relativement élevé de perforations.

La température et la pression sont choisies dans les domaines habituels, en fonction du catalyseur et de la réaction choisie. Les températures sont le plus souvent entre 200 et 400 °C et les pression entre 1 et 20 MPa.

Le catalyseur utilisé dans les exemples qui suivent est préparé à partir de billes d'alumine de 2 mm de diamètre moyen, d'un volume poreux de 80 ml pour 100 g dont 10 ml/100g de pores de diamètre supérieur à 0,8  $\mu\text{m}$ , d'une surface spécifique de 60  $\text{m}^2/\text{g}$  et d'une densité de remplissage de 0,6.

On imprègne ces billes d'alumine par une solution aqueuse de nitrate de nickel, puis on sèche pendant 12 h à 120 °C et on calcine à l'air pendant 4h à 380 °C.

La concentration de la solution de nitrate de nickel est telle que la teneur en oxyde de nickel (calculé en NiO) du catalyseur soit de 15 % en poids après la calcination ci-dessus.

Le catalyseur est activé dans le réacteur par traitement au moyen d'un mélange de 5 %  $\text{H}_2$  et 95 %  $\text{N}_2$  en volume, circulant avec une vitesse spatiale (VVH) de 500 volumes par volume de catalyseur et par heure, pendant 20 h à une température croissant progressivement de 330 à 430 °C.

### EXEMPLES

Dans les exemples qui suivent, on fait circuler de haut en bas un gaz de synthèse (conduite 1) et une phase liquide (conduite 2) à travers 1,25  $\text{dm}^3$  du catalyseur (3) ci-dessus, disposé en lit fixe dans un réacteur (4). Le liquide est régulièrement distribué au moyen de la plaque perforée (5). L'effluent est soutiré par la conduite (6). La phase liquide est séparée de la phase gazeuse, à la sortie du réacteur, dans le séparateur (7) et continuellement remise en circulation par la pompe (8), l'échangeur de refroidissement (9) et la ligne 2. Au contraire le gaz n'est pas remis en circulation, il est soutiré par la ligne 10 et analysé. On peut le soumettre à une condensation pour recueillir les produits formés.

Dans ce qui suit, les résultats sont exprimés en conversion des réactifs ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) lorsque ceux-ci sont utilisés en proportion stœchiométrique, en conversion de CO dans le cas contraire. La sélectivité est définie comme le rapport du méthane obtenu au méthane qui aurait dû théoriquement se former (réactifs convertis).

EXEMPLE 1

On utilise un réacteur ayant un diamètre de 4 cm et une hauteur de 1 mètre. Le gaz de synthèse est constitué par un mélange de 25 % de monoxyde de carbone et de 75 % d'hydrogène.

5 Le débit de gaz injecté est de  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  dans les conditions normales de température et pression, donnant une vitesse superficielle de 4,2 cm/s à 330 °C, température de l'expérience et pour 7 MPa.

La phase liquide est une coupe d'hydrocarbures paraffiniques désulfurée  $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$  présentant une densité de 0,85 à 20 °C (environ 0,6  
10 à 330 °C); sa viscosité à 330 °C est d'environ 0,12 centipoise (0,12 MPa.). Son débit mesuré à 20 °C est d'environ 140 l/h, soit environ 200 l/h à 330 °C, correspondant à une vitesse superficielle de 4,5 cm/s et une VVH de 156.

Le liquide déchargé est recirculé. On en sépare périodiquement  
15 ou continuellement les produits légers formés, notamment le méthane, d'autres hydrocarbures légers et de l'eau.

Dans ces conditions la conversion du monoxyde de carbone est de 97 % et la sélectivité en méthane est de 95 % à l'état initial. Au  
20 bout de 2000 heures de fonctionnement la conversion est de 88 % et la sélectivité de 96 %.

EXEMPLE 2 (comparatif)

On utilise le même débit du même gaz de synthèse que dans l'exemple 1 avec le même volume du même catalyseur mais le réacteur  
25 utilisé a un diamètre interne de 7,3 cm ; la hauteur du lit catalytique est dans ces conditions de 37,6 cm.

La vitesse superficielle du gaz est à 330 °C et sous 7 MPa de 1,3 cm/s et la vitesse superficielle du liquide de 1,35 cm/s

Dans ces conditions de température moyenne dans le lit de 330°C  
30 la conversion du monoxyde de carbone est de 89 % et la sélectivité en méthane est de 95 % à l'état initial. Au bout de 2000 heures de fonctionnement la conversion tombe à 70,5 %, la sélectivité étant de 96 %.

EXEMPLE 3

Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 2 mais le diamètre du réacteur est de 4,7 cm et la hauteur du lit catalytique est de 89 cm. La vitesse superficielle du gaz est de 3,1 cm/s, celle du  
5 liquide est de 3,3 cm/s.

Dans cet exemple, la conversion du monoxyde de carbone est de 97 % et la sélectivité est de 95 % à l'état initial. Au bout de 2000 h de fonctionnement la conversion est de 86 % et la sélectivité de 96 %.

10 EXEMPLE 4

On se place dans le cas de l'exemple 1 au point de vue dimensionnement du lit catalytique, température, pression et débit du mélange CO + H<sub>2</sub> mais on utilise un mélange à 33 % de CO et 66 % de H<sub>2</sub> en moles.

Dans ces conditions, la conversion du monoxyde de carbone  
15 atteint 95 % et la sélectivité en méthane est de 73 %.



REVENDEICATIONS

- 5 1 - Procédé perfectionné de mise en réaction du monoxyde de carbone avec l'hydrogène dans lequel le monoxyde de carbone et l'hydrogène, sous forme de phase gazeuse, circulent de haut en bas, en mélange avec une phase liquide de diluant inerte, dans une zone de réaction renfermant un catalyseur en lit fixe, caractérisé en ce que la vitesse superficielle de la
- 10 phase gazeuse et celle de la phase liquide sont chacune d'au moins 1,5 centimètres par seconde.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les vitesses superficielles, sont toutes deux comprises entre 3 et 20 cm/s.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur est
- 15 un catalyseur de synthèse du méthane.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur est un catalyseur de synthèse du méthanol.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le diluant inerte présente une densité de 0,4 à 2 g/cm<sup>3</sup> et une viscosité
- 20 de 0,05 à 10 m Pa.s dans les conditions de la réaction.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le diluant inerte est un hydrocarbure ou une fraction d'hydrocarbures.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les particules de catalyseur ont un diamètre moyen de 1 à 6 mm.
- 25 8 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur renferme du nickel.

PL\_unique

