

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 491 058

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 21000**

(54) Procédé amélioré de synthèse catalytique du méthane par réaction de l'hydrogène avec le monoxyde de carbone.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **C 07 C 9/04, 1/04.**

(22) Date de dépôt..... 30 septembre 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° 13 du 2-4-1982.

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

(72) Invention de : Yves Chauvin, Dominique Commereuc et André Sugier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

L'objet de la présente invention est un procédé de synthèse du méthane à partir d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

Il est connu depuis longtemps que la mise en contact d'oxyde de carbone et d'hydrogène avec un catalyseur à base de nickel fournit 5 du méthane avec une bonne sélectivité. Cette réaction a été appliquée jusqu'à présent plus particulièrement à l'élimination des faibles quantités d'oxyde de carbone restant dans l'hydrogène, après la synthèse de celui-ci par reformage à la vapeur d'eau ou par oxydation partielle d'une fraction hydrocarbonée.

10 Cependant, dans la perspective d'une pénurie éventuelle des ressources énergétiques, la fabrication du méthane en tant que substitut du gaz naturel présente un regain d'intérêt.

La principale difficulté à surmonter dans la mise en oeuvre de la réaction entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène est l'évacuation 15 de la chaleur produite par cette transformation fortement exothermique.

L'utilisation classique de catalyseurs solides en lit fixe n'est pas favorable à un échange thermique. Ceci risque de conduire à des surchauffes locales nuisibles à l'activité et à la durée de vie 20 du catalyseur. La technique utilisant un catalyseur hétérogène maintenu en suspension dans une phase liquide non volatile pourrait dans ce cas être appliquée. Cette technique a-déjà été décrite, par exemple dans le brevet US 3,989,734. Cependant, si elle permet effectivement un meilleur échange thermique, cette mise en oeuvre entraîne une diminution 25 du rendement, due à une moins bonne diffusion des réactifs vers le catalyseur en raison de la présence de la phase liquide.

C'est pourquoi on a proposé, par exemple dans le brevet français 2,374,280, de préparer des systèmes catalytiques solubles dans un milieu liquide inerte, qui peut être utilisé par la suite 30 comme milieu réactionnel ou comme constituant du milieu réactionnel. L'homogénéité de la solution catalytique garantit, d'une part, une bonne diffusion thermique, donc une bonne évacuation de la chaleur dégagée par la réaction, et d'autre part, une bonne diffusion chimique, c'est-à-dire une bonne accessibilité du catalyseur par les réactifs.

Le système catalytique soluble, utilisé dans le brevet français ci-dessus, est produit par le mélange et la réaction d'au moins un constituant A avec au moins un constituant B dans un milieu liquide inerte. Le constituant A du catalyseur est un composé de nickel, et le 5 constituant B est un composé réducteur d'aluminium.

De tels systèmes catalytiques présentent cependant, dans une mise en oeuvre en continu, l'inconvénient de perdre lentement leur activité au cours du temps, ce qui entraîne une consommation importante de catalyseur.

10 Il a été trouvé de façon inattendue, et c'est l'objet de la présente invention, que l'association d'au moins un composé de nickel (constituant A) avec au moins un composé réducteur d'aluminium (constituant B) et au moins un composé de titane (constituant C), conduit à une composition catalytique qui conserve une bien meilleure 15 stabilité dans le temps lorsqu'elle est mise en oeuvre en continu, et qui présente même une activité encore supérieure.

Parmi les composés de nickel utilisables en tant que constituant A du catalyseur, on peut utiliser l'acétylacétonate de nickel, les sulfonates ou les alkylsulfonates de nickel, le salicylate de 20 nickel, et plus particulièrement les carboxylates de nickel dérivés d'acides gras, renfermant au moins 6, par exemple de 6 à 40, et de préférence de 6 à 20 atomes de carbone, par exemple l'éthyl-2-hexanoate de nickel, le stéarate de nickel, l'oléate de nickel, ou les sels de nickel d'un mélange d'acides gras, par exemple un mélange d'acides 25 gras à 8, 9 et 10 atomes de carbone, en raison de leur bonne solubilité en milieu hydrocarboné.

Le composé réducteur d'aluminium (constituant B du catalyseur) répond à la formule générale $Al R_3$, où l'un au moins des radicaux R est un radical monovalent d'hydrocarbure, les autres radicaux R 30 pouvant être l'hydrogène, un radical monovalent d'hydrocarbure et/ou un radical alkoxy. Le radical monovalent d'hydrocarbure et le radical alkoxy renferment de préférence de 1 à 12 atomes de carbone. On préfère toutefois un trialkylaluminium, par exemple le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le triisobutylaluminium, ou l'hydrure de diiso- 35 butylaluminium.

Le composé de titane (constituant C du catalyseur) peut être choisi parmi les composés de titane tétravalents ou trivalents, répondant à la formule générale $Ti X_n$ (où n est égal à 3 ou 4). Les radicaux X, qui peuvent être identiques ou différents, sont des restes 5 électronégatifs, et par exemple des restes halogénures, comme le chlorure, le bromure ou l'iodure, des groupes alkoxy renfermant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, ou des groupes acétylacétonate. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs : le tétrachlorure de titane, le tétrakis-éthyl-2-hexylate de titane, le tétrakis-iso-10 propylate de titane, le tétrakis-stéarylate de titane, le tris-acétyl-acétonate de titane.

Le milieu liquide dans lequel on mélange les constituants A, B et C est, en général, utilisé ensuite comme milieu réactionnel, ou composant de ce milieu réactionnel. Il doit donc présenter des propriétés 15 à la fois d'inertie chimique et de stabilité thermique. De bons résultats à cet égard sont obtenus avec les hydrocarbures saturés, en particulier paraffiniques, liquides dans les conditions de la réaction, par exemple avec l'heptane, l'octane, le dodécane, l'hexadécane, ou avec des mélanges de ces hydrocarbures, par exemple des coupes d'huiles 20 ou de paraffines liquides, débarrassées si nécessaire des composants qui pourraient empoisonner le catalyseur.

On peut également préparer le catalyseur dans un milieu liquide différent de celui utilisé ultérieurement comme milieu liquide de réaction. Dans ce cas, ce liquide peut sans inconvénient être relativement 25 volatil et être éliminé au cours de la réaction de méthanation ou auparavant.

L'invention n'est pas limitée à l'emploi d'un milieu liquide de réaction particulier. Tous ceux proposés antérieurement dans la littérature et les brevets pourraient également être utilisés, à condition 30 d'être compatibles avec le catalyseur utilisé et d'être suffisamment stables dans les conditions de la réaction.

Les deux constituants A et C du système catalytique sont introduits dans des proportions telles que la quantité de titane, exprimée en titane métallique, soit de 1 % à 50 % en poids de la 35 somme (titane métallique + nickel métallique), et de préférence de

5 % à 30 % en poids.

Le constituant B du système catalytique est mélangé le plus avantageusement dans des proportions telles que le rapport atomique aluminium/(nickel + titane) soit de 1/1 à 20/1. On utilise de préférence des rapports de 2/1 à 10/1.

Pour la préparation du catalyseur, on mélange les constituants A, B et C dans un liquide inerte, en introduisant les réactifs ensemble ou séparément, dans un ordre quelconque. Un mode opératoire préféré est décrit ci-après.

10 Les constituants A et C du catalyseur sont mis en solution en atmosphère non-oxydante, par exemple sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon, ou encore sous atmosphère d'hydrogène, dans un solvant hydrocarboné. Si nécessaire, ce dernier est préalablement séché et désaérément. On préfère un solvant assez volatil, par exemple de l'hexane, 15 du benzène, de l'heptane ou du toluène. On ajoute ensuite lentement le constituant B, manipulé également en atmosphère non-oxydante. Le mélange provoque habituellement un dégagement gazeux, et entraîne un échauffement important. Il est préférable que, au cours de cette préparation, la température du milieu réactionnel reste comprise entre 0 20 et 200 °C et on veillera avantageusement à la maintenir de 20 à 150 °C. On introduit ensuite le solvant plus lourd, par exemple une paraffine liquide, qui sera utilisé dans la réaction de méthanation, et on chasse le solvant léger par évaporation sous vide.

Le mélange des constituants A, B et C peut être effectué, 25 soit directement dans le réacteur de méthanation, soit, de façon plus commode, dans un appareillage séparé, par exemple en verre. Il est alors, dans un stade ultérieur, transféré dans le réacteur en prenant soin de le maintenir à l'abri de l'air et de l'humidité. Des traces d'air ou d'humidité peuvent toutefois, dans certains cas, ne pas être 30 particulièrement nuisibles, et même présenter un effet catalytique.

Le catalyseur ainsi obtenu se présente sous la forme d'une solution d'apparence homogène, de coloration brun-noir, qui peut être véhiculée au moyen d'une seringue ou à travers une pompe, à l'occasion par exemple de son transfert dans le réacteur.

35 La composition du mélange gazeux de synthèse, exprimée par

le rapport molaire hydrogène/monoxyde de carbone est avantageusement choisie de 0,05/1 à 10/1, de préférence de 0,7/1 à 4/1. On opère de préférence au voisinage d'un rapport 3/1, qui correspond à la stoechiométrie théorique de la réaction.

5 La pression du mélange de synthèse hydrogène + monoxyde de carbone peut varier depuis la pression atmosphérique jusqu'à 200 bars (20 M Pa) ou davantage. On travaille de préférence sous une pression de 5 à 70 bars (0,5 à 7 M Pa).

10 La vitesse spatiale horaire, exprimée en volumes de mélange gazeux de synthèse, dans les conditions normales, entrés par volume de réacteur et par heure (VVH) peut varier de 1 à 10.000. On travaille de préférence à des VVH de 50 à 5.000.

15 La température de réaction peut être choisie de 100° à 450°C, de préférence 200° à 350 °C. La limite inférieure est dans une certaine mesure composée par le rapport hydrogène/monoxyde de carbone et par la pression qui ont été choisis. Il est en effet préférable de choisir des conditions opératoires situées hors de la zone de stabilité du nickel tétracarbonyle. On se place généralement au dessus de cette zone de stabilité. A titre d'exemple, pour un rapport molaire hydrogène/monoxyde de carbone, de 3/1 et une pression voisine de 10 bars, 20 on opère de préférence à une température supérieure à 200 °C.

25 Pour cette raison, il est préférable, au cours de la mise en chauffe, ou à l'arrêt du réacteur, de balayer celui-ci par un mélange gazeux totalement exempt d'oxyde de carbone. On peut utiliser à cet effet de l'hydrogène pur, ou un mélange d'hydrogène et de gaz inerte.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention et ne doivent pas être considérés comme une quelconque limitation à celle-ci. Sont présentés également, à titre de comparaison, quelques résultats obtenus avec un système catalytique exempt de titane.

30 Le réacteur utilisé pour les essais décrits ci-après fait partie d'une unité micropilote permettant une marche en continu. Le réacteur est constitué par un tube d'acier inoxydable de 2 cm de diamètre intérieur et d'un volume de 100 cm³. il est chargé par 40 cm³

de solution catalytique. Le mélange gazeux de synthèse est injecté par le bas du réacteur au travers d'un fritté facilitant sa diffusion au sein du milieu, qui de ce fait subit une expansion de volume. Après un séparateur, où sont décantées d'éventuelles fractions liquides ainsi 5 qu'une partie de l'eau produite dans la réaction, le gaz est détendu et recueilli dans un gazomètre pour être ensuite analysé.

EXEMPLES 1 à 5

Dans un ballon en verre de 250 cm³, et en atmosphère d'argon, on introduit 3,45 g d'éthyl-2-hexanoate de nickel ayant une teneur en 10 nickel de 13 % en poids, 0,29 g de tétrakis-isopropylate de titane et 50 cm³ de benzène distillé et dégazé sous argon. On agite à température ambiante pour dissoudre les deux sels métalliques. On introduit alors lentement, au moyen d'une seringue, 3,55 cm³ de triéthylaluminium. On modère l'échauffement produit par la réaction en immergeant le ballon 15 dans un bain d'eau, pour maintenir la température du mélange au dessous de 50 °C. La solution devient rapidement brun-noir et présente un aspect homogène. On laisse encore agiter pendant 30 minutes après la fin de l'addition du triéthylaluminium.

Les quantités des trois constituants qui ont été employées 20 correspondent à des rapports :

$$\frac{\text{Ti}}{\text{Ni} + \text{Ti}} \quad (\text{en poids}) = 10 \%$$

$$\frac{\text{Al}}{\text{Ni} + \text{Ti}} \quad (\text{en atome - g}) = \frac{3}{1}$$

On prélève ensuite la solution benzénique du catalyseur, à laquelle on ajoute 40 cm³ de paraffine liquide dégagée au préalable sous 25 vide à 80 °C. Puis on chasse le benzène en agitant lentement le mélange sous vide et on transfère la solution catalytique dans le réacteur en acier décrit ci-dessus, par transvasement en atmosphère d'argon.

On injecte alors un gaz de synthèse ayant un rapport H₂/CO = 3,2/1 en volume, dans des conditions opératoires qui sont 30 détaillées dans le tableau 1. Chaque exemple donné dans ce tableau correspond à une marche en continu d'une durée de 6 heures, l'ensemble

représentant un cycle de 30 h.

Les résultats obtenus dans chaque exemple sont exprimés par :

- la conversion C, en % mole, définie par la relation :

$$C (\%) = \frac{CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_8 + 4C_4H_{10} + CO_2}{CO \text{ (entré)}} \times 100$$

- 5 - la sélectivité S_{HC} en hydrocarbures, en % mole, définie par la relation :

$$S_{HC} (\%) = \frac{CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_8 + 4C_4H_{10}}{CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_8 + 4C_4H_{10} + CO_2} = \times 100$$

- la sélectivité S_{CH_4} en méthane, en % mole, définie par la relation :

$$10 S_{CH_4} (\%) = \frac{CH_4}{CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_8 + 4C_4H_{10}} \times 100$$

L'activité maximale A du catalyseur est estimée dans les conditions de l'exemple 3, au moyen de la relation :

$$A = \frac{D_e \times C \times S_{HC} \times S_{CH_4}}{p \times (r + 1) \times 24} \text{ (mole } CH_4 / g \text{ Ni/h)}$$

où : D_e est le débit d'entrée de gaz en 1 (TPN)/h,

15 p est le poids de Ni métal dans le réacteur,

r est le rapport volumétrique H_2/CO ,

C , S_{HC} et S_{CH_4} ont été définis précédemment.

Cette activité est ici égale à 0,063 mole $CH_4 / g \text{ Ni/h}$.

La stabilité ΔC dans le temps du catalyseur est estimée par 20 la différence de rendement en hydrocarbures entre l'exemple 2 et l'exemple 5, effectués dans les mêmes conditions. Elle est exprimée

TABLEAU 1

Exemple N°	T °C	P bars	De 1/h	Durée de marche totale	C %	S HC %	S CH ₄ %	Observations
1	230	10	11,3	6 h	24,0	92,4	24,5*	* df à la mise en régime du catalyseur
2	280	10	8,9	12 h	18,1	100	83,9	
3	320	10	8,3	18 h	41,7	86,5	95,5	
4	280	10	24,7	24 h	9,7	100	70,8	
5	280	10	9,2	30 h	22,4	74,4	74,6	

par la relation :

$$\Delta C = \frac{(C \times S_{HC})_5 - (C \times S_{HC})_2}{(C \times S_{HC})_2} \times 100$$

Une valeur positive indique un gain d'activité, une valeur négative indique une perte d'activité. Pour le catalyseur testé ici : 5 $\Delta C = -7,9\%$, ce qui signifie que la perte d'activité a été de 7,9 % en 24 h de marche totale.

Exemple 6 comparatif

Un catalyseur exempt de titane a été préparé suivant un mode opératoire analogue à celui des exemple 1 à 5, en maintenant en particulier un rapport atomique : Al/Ni = 3/1. La quantité de catalyseur, exprimée en poids de Ni métal, introduite dans le réacteur de méthanolisation a été sensiblement la même.

Ce catalyseur a été soumis au même cycle d'essai que celui représenté par les exemples 1 à 5.

15 L'activité maximale A mesurée dans les mêmes conditions que pour le catalyseur comprenant du titane, a été de 0,057 mole CH_4/g Ni/h. La stabilité ΔC dans le temps, mesurée de la même façon que précédemment, a été de -25,5 %, soit une perte d'activité nettement plus importante.

Exemple 7 à 10

On a répété les exemples 1 à 5 en utilisant, pour la préparation du catalyseur, d'autres composés de nickel, de titane et d'aluminium, les proportions :

$$\frac{Ti}{Ni + Ti} \quad \text{et} \quad \frac{Al}{Ni + Ti}$$

25 restant identiques à celles des exemples précités.

Exemple 7 : oléate de nickel + tétrakis-butyrate de titane + triisobutylaluminium.

Exemple 8 : laurate de nickel + tétrakis - stéarylante de titane + triéthylaluminium

Exemple 9 : sel de nickel d'un mélange d'acides gras à 8 - 10 atomes de carbone + tris-acétylacétonate de titane + hydrure de 5 diisobutylaluminium

Exemple 10 : acétylacétonate de nickel + tétrakis - isopropylate de titane + triéthylaluminium.

On a obtenu les résultats du tableau 2.

TABLEAU 2

10

Exemple N°	Activité A	Stabilité ΔC
7	0,055	- 10 %
8	0,058	- 9 %
9	0,062	- 12 %
10	0,060	- 8 %

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication du méthane par réaction de l'hydrogène avec le monoxyde de carbone dans un milieu liquide inerte, en présence d'un catalyseur contenant du nickel, caractérisé en ce que ce catalyseur est le produit résultant de la mise en réaction d'au moins un composé de nickel avec au moins un composé de titane et au moins un composé réducteur d'aluminium dans un liquide inerte.
- 5
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé d'aluminium est de formule $Al R_3$ et où l'un au moins des radicaux R est un radical monovalent d'hydrocarbure, les autres radicaux R étant choisis parmi l'hydrogène, les radicaux monovalents d'hydrocarbure et les groupes alkoxy.
- 10
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composé d'aluminium est un trialkylaluminium.
- 15 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le composé de nickel est un carboxylate de nickel d'acide gras, ledit acide gras ayant au moins 6 atomes de carbone.
- 5
- 20 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le composé de titane est de formule $Ti X_n$, où n est égal à 3 ou 4, et dans laquelle le radical X est un halogénure, un groupe alkoxy ou un groupe acétylacétonate.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le composé de titane est un tétrakis-alkoxy titane.
- 25 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport pondéral du titane à la somme (nickel + titane) est de 1 % à 50 %.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le rapport atomique aluminium/(nickel + titane) est de 1/1 à 20/1.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le liquide

inerte comprend au moins un hydrocarbure saturé.

- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel les conditions de la réaction entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone comprennent une température de 100 à 450 °C, et une pression de 5 1 à 200 bars (0,1 à 20 MPa).
- 11 - Procédé selon la revendication 10, dans lequel la température est supérieure au domaine de stabilité du nickel tétracarbonyle.