

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 27.03.00.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.09.01 Bulletin 01/39.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR, ENI SPA — IT et AGIP PETROLI SPA — IT.

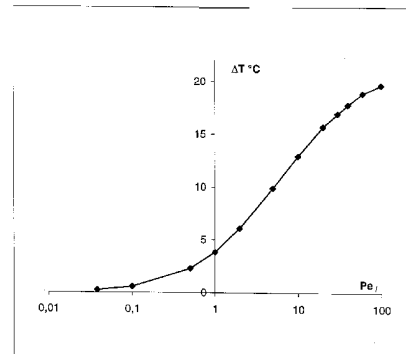
72) Inventeur(s) : SCHWEITZER JEAN MARC, GAL-TIER PIERRE, HUGUES FRANCOIS et MARETTO CRISTINA.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) PROCÉDE DE PRODUCTION D'HYDROCARBURES A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÉSE DANS UN REACTEUR TRIPHASIQUE.

57) Procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur mis en oeuvre dans un réacteur triphasique, dans lequel le nombre de Peclet liquide est compris entre 0 (exclu) et environ 10, et la vitesse superficielle du gaz U_g est de préférence inférieure à 35 cm. s^{-1} , afin de favoriser le transfert du gaz dans la phase liquide et d'éviter une trop forte attrition des grains de catalyseur.



La présente invention concerne la synthèse d'hydrocarbures lourds par la réaction dite de Fischer-Tropsch, c'est-à-dire la production d'hydrocarbures par réaction d'un mélange contenant essentiellement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, éventuellement du dioxyde de carbone. Ledit mélange est également
5 appelé : gaz de synthèse.

La présente invention concerne plus particulièrement un procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur mis en œuvre dans un réacteur
10 triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre 0 (exclu) et environ 10.

ART ANTERIEUR :

15 Le procédé de synthèse d'hydrocarbures par la réaction dite de Fischer-Tropsch est un procédé industriel bien connu pour la production d'hydrocarbures, essentiellement paraffiniques, tels que des fractions de type naphtha, gasoil ou de composés plus lourds tels que des cires (paraffines longues). Dans une étape consécutive, telle que par exemple un hydrocraquage isomérisant, ces hydrocarbures
20 peuvent être convertis en carburants (gasoil, kérosène), et/ou lubrifiants.

Les hydrocarbures peuvent être produits catalytiquement par conversion chimique de gaz de synthèse riche en hydrogène et monoxyde de carbone, généralement obtenu à partir de gaz naturel ou de charbon. Le gaz de synthèse peut
25 également contenir du dioxyde de carbone. Les pressions utilisées sont généralement d'environ 5 à environ 200 bar absolus, souvent d'environ 5 à environ 80 bars absolus et le plus souvent d'environ 10 à environ 60 bars absolus (10 bars = 1 MPa), et les températures de réaction sont habituellement d'environ 130 à environ 400 °C, souvent d'environ 150 à environ 350 °C et le plus souvent d'environ 200 à environ 300 °C.

30

Les catalyseurs utilisés dans ce procédé, ainsi que les méthodes de fabrication de ces catalyseurs sont bien connus des hommes du métier. Ces catalyseurs peuvent être de diverses natures, et contiennent le plus souvent au moins métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments (groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle

classification périodique), de préférence dispersé sur un support le plus souvent minéral. Souvent ce catalyseur contient au moins un métal choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt et le ruthénium et le plus souvent dans le groupe formé par le fer et le cobalt.

5

Le support est généralement une matière poreuse et souvent un oxyde réfractaire inorganique poreux. A titre d'exemple ce support peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, la zircone, les terres rares ou des mélanges d'au moins deux de ces oxydes minéraux poreux. Typiquement la
10 quantité de métal présente dans le catalyseur est d'environ 1 à environ 100 parties en poids pour 100 parties en poids du support et souvent d'environ 5 à environ 50 parties en poids pour 100 parties en poids du support.

Le catalyseur peut en outre contenir des promoteurs tels que ceux cités par
15 exemple dans les documents de brevets suivants : GB 2 291 819, EP-B-0 581 619, EP-B-0 764 465, US 5 783 607, FR 2 782 319, cités en référence et dont la description doit être considérée comme incluse dans la présente description du fait de cette citation.

20 Les réacteurs utilisés pour la synthèse Fischer-Tropsch peuvent être de plusieurs types, le catalyseur étant mis en œuvre soit en lit entraîné, soit dans un réacteur du type colonne à bulle (bubble column reactor, ou slurry bubble column, selon la terminologie anglosaxonne), dans lequel il y a mise en contact du gaz avec un mélange liquide/solide très finement divisé, (ou slurry selon la dénomination
25 anglosaxonne). Le terme slurry sera employé dans la suite de la présente description pour désigner une suspension de particules solides dans un liquide. La chaleur de réaction, très élevée, est habituellement éliminée par un échangeur de refroidissement, généralement interne au réacteur.

30 Les installations de synthèse Fischer-Tropsch comportent par ailleurs des moyens de séparation, pour la production d'une part d'hydrocarbures liquides, d'autre part de produits gazeux résiduels ou formés en tant que produits secondaires au cours de la synthèse comprenant notamment des inertes, des hydrocarbures légers gazeux, et la fraction non réagie du gaz de synthèse.

Les produits recherchés sont séparés de façon sensiblement totale du catalyseur (par exemple jusqu'à des taux de catalyseur résiduel de l'ordre de 1 à quelques parties par million (ppm), afin de pouvoir être utilisés ou traités lors d'étapes ultérieures.

5

Typiquement, on peut avoir dans un slurry Fischer-Tropsch une quantité de particules solides de catalyseur représentant de 10 à 65 % poids du slurry. Ces particules ont le plus souvent un diamètre moyen compris entre environ 10 et environ 800 microns. Des particules plus fines peuvent éventuellement être produites par attrition, c'est-à-dire par fragmentation des particules initiales de catalyseur.

10

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction de synthèse dans laquelle on recherche la formation d'hydrocarbures essentiellement paraffiniques ayant essentiellement plus de 5 atomes de carbone par molécule (hydrocarbures C_{5+}). Cette réaction est exothermique. Par ailleurs, le catalyseur et les conditions opératoires sont le plus souvent choisis afin de minimiser la réaction de formation du méthane qui n'est pas le produit recherché. En effet, cette réaction est particulièrement exothermique et présente une énergie d'activation plus importante que la réaction principale de formation des paraffines C_{5+}

15

20

Il a été décrit dans la demande de brevet EP-A- 0 450 861 la mise en œuvre d'un catalyseur Fischer-Tropsch à base de cobalt dispersé sur oxyde de titane dans un réacteur de type colonne à bulle. Par ailleurs, le brevet EP-B-0 450 860, décrit une méthode permettant d'opérer de manière optimisée ce même type de réacteur

25

Dans ces deux documents, il est indiqué que les performances du catalyseur dépendent essentiellement de la concentration en réactif gazeux (gaz de synthèse) dans le réacteur, c'est-à-dire de la pression partielle en monoxyde de carbone et hydrogène dans la zone réactionnelle.

30

En terme d'hydrodynamique, il est ainsi indiqué dans ces documents que dans un réacteur parfaitement mélangé, tel que par exemple un autoclave agité (fully back mixed reactor ou CSTR reactor selon la terminologie anglosaxonne), la composition en réactifs gazeux et en produits liquides et gazeux, ainsi que la concentration en

catalyseur sont les mêmes en tout point du réacteur. Ainsi, ces réacteurs parfaitement mélangés conduisent aux niveaux de sélectivité en hydrocarbures C₅+ les plus élevés, mais aux dépens de la productivité.

5 A l'opposé, dans un réacteur fonctionnant selon un mode « piston » (plug flow reactor, selon la terminologie anglosaxonne), la concentration partielle en réactif décroît tout au long de la zone réactionnelle, et ce type de réacteur conduit aux productivités les plus élevées, aux dépens de la sélectivité.

10 Ainsi il est indiqué dans le brevet EP-B-0 450 860, que des nombres de Peclet pour la phase gaz supérieurs à 10, également appelés ci-après « nombres de Peclet gaz ou Pe_g , conduisent à un mode de fonctionnement du type piston (plug flow) pour ce qui concerne la phase gaz, alors que des nombres de Peclet gaz (Pe_g), inférieurs à 1 correspondent à des systèmes dans lesquels la phase gazeuse est parfaitement
15 agitée. Les systèmes parfaitement agités idéaux correspondent à des nombres de Peclet gaz tendant vers zéro. Ce nombre de Peclet est égal à $Pe_g = H u_g / D_{ax}$, où H est la hauteur d'expansion du lit catalytique dans le réacteur, u_g est la vitesse spatiale du gaz et D_{ax} est le coefficient de dispersion axiale de la phase gazeuse.

20 La méthode permettant de conduire une colonne à bulle de manière optimale qui est décrite dans le brevet EP-B-0 450 860 comprend l'injection de gaz à une vitesse superficielle moyenne telle que la formation de bouchon gazeux (slug flow) est évitée, la vitesse superficielle du gaz étant supérieure ou égal à $0,2(H/D_{ax})$. Une autre condition porte sur la vitesse superficielle du liquide et la vitesse de sédimentation du
25 solide (en général le catalyseur) afin que le solide soit convenablement fluidisé dans la phase liquide.

Ces documents ne prennent pas en compte les effets thermiques et la présence d'une réaction indésirable de méthanation qui a une influence négative importante sur
30 sur l'exothermicité et la sélectivité de la réaction. Or, une exothermicité trop importante au niveau du catalyseur conduit généralement à une augmentation de la formation de méthane, produit favorisé à haute température, ainsi qu'à une chute de l'activité, par exemple par frittage de la phase active (M.E. DRY, Catalysis Science and Tecxhnology, Volume 1, éditeurs Anderson et Boudart, pages 175 et 198).

Ces phénomènes conduisent donc à une diminution importante de la production d'hydrocarbures C_{5+} , le plus souvent de manière irréversible.

RESUME DE L'INVENTION :

5

L'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur, le plus souvent à base d'un métal du groupe VIII, mis en œuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre 0 (exclu) et environ 10, de manière préférée entre environ 0,005 et environ 8, de manière encore plus préférée entre environ 0,01 et environ 5 et de manière très préférée entre environ 0,02 et environ 3 voire entre environ 0,03 et environ 1.

15

Ce procédé permet de contrôler la réaction au plan thermique, de favoriser la formation d'hydrocarbures ayant au moins 2 atomes de carbone par molécule, et de diminuer la formation indésirable de méthane.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

20

L'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures ayant de préférence au moins 2 atomes de carbone dans leur molécule et de manière plus préférée au moins 5 atomes de carbone dans leur molécule par la mise en contact d'un gaz contenant essentiellement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène et dans une zone de réaction contenant une suspension de particules solides dans un liquide, qui comprend des particules solides de catalyseur de la réaction. Ladite suspension est également appelée slurry. Le procédé selon l'invention est donc mis en œuvre dans un réacteur triphasique. De préférence, le procédé selon l'invention sera mis en œuvre dans un réacteur triphasique du type colonne à bulle.

30

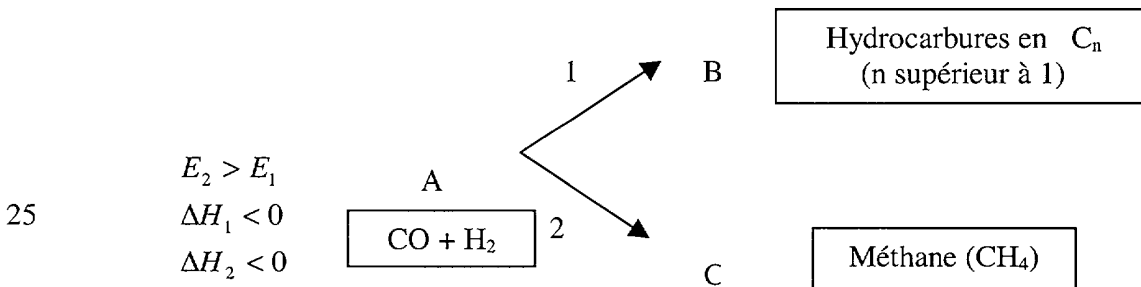
Il a été découvert par la demanderesse, qu'il est important de pouvoir contrôler l'hydrodynamique du liquide si l'on souhaite contrôler les transferts thermiques dans la zone réactionnelle, ainsi que la réaction elle même.

Dans le procédé selon l'invention, c'est le réactif dissous dans la phase liquide qui rentre en contact avec le catalyseur en suspension dans ladite phase et qui réagit.

Pour ce qui concerne le transfert de matière, il est préférable d'établir un régime d'écoulement de la phase réactive, donc de la phase liquide qui contient le gaz dissous, le plus proche possible de l'écoulement piston afin d'obtenir le maximum de conversion. Cependant dans le cas de réactions très exothermiques, l'écoulement piston génère un profil de température important qui rend difficile le contrôle thermique.

En effet, le mélange de réactifs (hydrogène et monoxyde de gaz) entrant dans le réacteur est soumis à la réaction Fischer-Tropsch et celle-ci continue au fur et à mesure que le fluide progresse dans la colonne. Dans ce type de fonctionnement du réacteur, la concentration et la pression partielle des réactifs diminue le long du réacteur tandis que celle des produits (gazeux ou liquides) et de l'eau produite par la réaction augmente. L'écoulement piston est de ce fait à l'origine d'un gradient de concentration associé, dans le cas d'une réaction fortement exothermique, à un gradient de température important le long du réacteur.

Si on considère le schéma réactionnel suivant, bien connu de l'homme du métier, pour une réaction exothermique de type Fischer-Tropsch :



30 La réaction parallèle indésirable de formation du méthane (réaction 2) présente une énergie d'activation (E2) plus importante que celle (E1) de la réaction principale de formation des hydrocarbures. La vitesse de formation du méthane augmente donc

plus vite avec la température que celle des autres hydrocarbures. Par ailleurs, les deux réactions étant exothermiques (enthalpies ΔH_1 et ΔH_2 des réactions 1 et 2 négatives), l'avancement de la réaction provoque une augmentation des calories dégagées par la réaction, ce qui favorise l'augmentation de la température et donc de la méthanation.

5 Une augmentation du gradient thermique le long du réacteur conduit donc à une diminution de la sélectivité en produits désirés.

La présente invention décrit un procédé permettant, par le contrôle des paramètres associés à la réaction, de favoriser la formation d'hydrocarbures C_{2+} , de
10 préférence C_{5+} et de préférence majoritairement paraffinique C_nH_{2n+2} , via la réaction 1. Dans le cas du schéma réactionnel décrit précédemment (réactions 1 et 2), les équations de bilan matière en régime transitoire s'écrivent :

15 Espèce A :
$$\frac{1}{Pe_l} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_A}{\partial Z} - (r_1(C_A) + r_2(C_A)) = \frac{\partial C_A}{\partial t^*}$$

Espèce B :
$$\frac{1}{Pe_l} \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_B}{\partial Z} + r_1(C_A) = \frac{\partial C_B}{\partial t^*}$$

Espèce C :
$$\frac{1}{Pe_l} \cdot \frac{\partial^2 C_C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_C}{\partial Z} + r_2(C_A) = \frac{\partial C_C}{\partial t^*}$$

20

De même, le bilan énergétique en régime transitoire s'écrit :

25

$$\frac{1}{Pe_T} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \frac{\partial T}{\partial Z} + (r_1(C_A)(-\Delta H_1) + r_2(C_A)(-\Delta H_2)) \cdot \frac{\tau}{\rho \cdot C_p} - \frac{U \cdot a \cdot \tau}{\rho \cdot C_p} \cdot (T - T_{cool}) = \frac{\partial T}{\partial t^*}$$

avec

$$Pe_l = \frac{u_l \cdot H}{D_{ax}} \quad Pe_T = \frac{\rho \cdot C_p}{\lambda} \cdot u_l \cdot H \quad Z = \frac{z}{H} \quad \tau = \frac{H}{u_l} \quad t^* = \frac{t}{\tau} \quad r_i(C_A) = k_o \cdot e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}} \cdot C_A^n$$

a = surface volumique d'échange thermique	ΔH_1 = enthalpie de la réaction 1
C_i = concentration de l'espèce i	ΔH_2 = enthalpie de la réaction 2
C_p = capacité calorifique du liquide	λ = conductivité thermique effective
D_{ax} = coefficient de dispersion axiale	ρ = masse volumique du liquide
E_1 = énergie d'activation de la réaction 1	τ = temps de passage du liquide
E_2 = énergie d'activation de la réaction 2	
H = hauteur d'expansion du lit catalytique.	
Pe_l = nombre de Peclet liquide	
Pe_T = nombre de Peclet thermique	
r_1 = vitesse d'apparition de B	
r_2 = vitesse d'apparition de C	
t = temps	
t^* = temps normé	
T = température	
u_l = vitesse du liquide	
U = coefficient de transfert thermique	
z = position axiale	
Z = position axiale normée	

Etant donné que la dispersion thermique suit de très près la dispersion de matière, l'égalité du nombre de Peclet thermique et du nombre de Peclet matière pour la phase liquide Pe_l , constitue une hypothèse raisonnable et admise par l'homme de métier (PL. MILLS et coll., « Three-Phase Sparged Reactors, » dans Topics in Chemical Engineering, volume 8, chapitre 5, p.364, K.D.P. NIGAM et A. SCHUMPE rédacteurs, Editions GORDON and BREACH). La sélectivité en produit B et le profil de température le long de la colonne peuvent alors être déterminés en résolvant les équations précédentes. La résolution conduit aux résultats présentés dans les figures 1 et 2.

La figure 1 montre l'évolution du différentiel de température (ΔT), c'est-à-dire de l'augmentation de température due aux réactions 1 et 2, en fonction du nombre de Peclet liquide (Pe_l). Ce différentiel de température augmente notablement pour des nombres de Peclet liquide supérieurs à quelques unités. Pour un contrôle thermique convenable de la réaction de synthèse Fischer-tropsch, il est préférable de maintenir le

différentiel de température à moins de 15°C, de préférence à moins de 10°C. Il est donc préférable d'opérer avec un nombre de Peclet liquide inférieur à environ 10, de préférence environ 8. Au delà de ces valeurs, le contrôle de l'exothermicité de la réaction peut devenir difficile, voire impossible.

5

La figure 2 montre l'évolution de la sélectivité (S_n) en produit désirés (hydrocarbures en C_n , avec n supérieur à 1, c'est-à-dire hydrocarbures C_{2+}) en fonction du nombre de Peclet liquide (Pe_l). Ainsi qu'il apparaît sur cette figure, la sélectivité décroît de manière de plus en plus significative lorsque le nombre de Peclet

10

liquide dépasse plusieurs unités. Ainsi, lors d'une synthèse Fischer-Tropsch, la sélectivité en produits B désirés (hydrocarbures C_{2+}), diminue lorsque le différentiel de température dans le réacteur augmente, et le nombre de Peclet liquide Pe_l apparaît comme un paramètre de

15

contrôle de la réaction. Il est par ailleurs utile que le nombre de Peclet de la phase liquide soit non nul, afin de s'écarter d'un réacteur parfaitement agité dans lequel la conversion est minimale.

20

La limite inférieure du nombre de Peclet dépend de l'activité du catalyseur en réacteur parfaitement agité, donc entre autres de sa composition et/ou de son mode de préparation. Lorsque le nombre de Peclet augmente, la conversion augmente également. Il est toutefois préférable que le nombre de Peclet ne soit pas trop grand pour ne pas avoir un profil de température qui rende difficile le contrôle thermique et qui conduise à une sélectivité trop faible en produit désiré, comme le montrent les figures 1 et 2.

25

En conséquence, une sélectivité élevée en hydrocarbures C_{2+} (c'est-à-dire par exemple une sélectivité supérieure à 60%, de préférence supérieure à 70% poids, de manière plus préférée supérieure à 80% poids et de manière très préférée supérieure à 90% poids) et une conversion suffisante (c'est-à-dire par exemple une conversion du monoxyde de carbone supérieure à 60%, de préférence supérieure à 70%, de manière plus préférée supérieure à 80%) correspondent à une productivité élevée en

30

hydrocarbures C_{2+} et seront obtenues lorsque que le nombre de Peclet liquide Pe_l est non nul et le plus élevé possible, tout en restant en deçà d'une limite supérieure au delà de laquelle le contrôle thermique de la réaction devient difficile et/ou la sélectivité en hydrocarbures C_{2+} trop faible.

5

Dans le procédé selon l'invention, le nombre de Peclet Pe_l est donc compris entre 0 (exclu) et environ 10, de manière préférée entre environ 0,005 et environ 8, de manière encore plus préférée entre environ 0,01 et environ 5 et de manière très préférée entre environ 0,02 et environ 3 voire entre environ 0,03 et environ 1.

10

On obtient, lorsque le nombre de Peclet liquide est compris dans ces intervalles de valeurs, un procédé de synthèse d'hydrocarbure de type Fischer-Tropsch, qui présente des performances optimisées en terme de conversion et de sélectivité en hydrocarbures C_{2+} , voire C_{5+} , ainsi qu'un meilleur contrôle de la chaleur émise par la réaction, ce qui permet également d'éviter une éventuelle désactivation trop rapide du catalyseur.

15

Il peut par ailleurs être avantageux, d'opérer de préférence avec une vitesse superficielle du gaz permettant d'éviter la formation de poches de gaz (slugs selon la terminologie anglosaxone). Toutefois, ce phénomène n'est vraiment important que dans des réacteurs de faible diamètre, c'est-à-dire présentant un diamètre inférieur à 6 mètres (6 m) , voire inférieur à 2 mètres (2 m).

20

De plus le procédé selon l'invention sera de préférence opéré avec une vitesse superficielle du gaz U_g inférieure à 35 cm.s^{-1} , de manière plus préférée inférieure à 30 cm.s^{-1} , afin de favoriser le transfert du gaz dans la phase liquide et donc la réaction, mais aussi afin d'éviter une trop forte attrition des grains de catalyseur.

25

Les figures 3 et 4 représentent la distribution en taille des particules d'un catalyseur Fischer-Tropsch avant réaction (courbes 1) et après 10 jours de test en réacteur triphasique (courbes 2). Cette distribution est visualisée en terme de % volume de particules pour différentes valeurs du rapport $d_p/d_{p,moy}$ (rapport entre le diamètre des particules de catalyseur et le diamètre moyen de l'ensemble des particules). La figure 3 a été obtenue pour une vitesse superficielle du gaz U_g égale à

30

40 cm/s, et la figure 4 pour $U_g = 30$ cm/s. Une formation importante de fines particules présentant un rapport $d_p/d_{p,moy}$ inférieur à 0,5 est obtenue lorsque U_g est égal à 40 cm/s (figure 3), ce qui n'est pas le cas lorsque $U_g = 30$ cm/s (figure 4).

5 Le procédé de production d'hydrocarbures par synthèse Fischer-Tropsch selon l'invention peut être mis en œuvre dans tout type de réacteur triphasique, de préférence dans une colonne à bulle ou un réacteur de type colonne à bulle. Il paraît
10 avantageux d'opérer dans des réacteurs présentant une taille suffisante, notamment afin d'obtenir des productivité horaires (poids d'hydrocarbures C_{2+} produits en une heure) suffisamment élevées. Ainsi il paraît préférable d'utiliser de préférence un ou
des réacteurs présentant un diamètre supérieur à environ 2 mètres, de manière plus préférée supérieur à 6 mètres, voire supérieur à 7 mètres, dans le procédé selon l'invention.

15 Afin de vérifier les conditions de fonctionnement du procédé selon l'invention, notamment les conditions hydrodynamiques et la valeur des nombres de Peclet, il est avantageux d'effectuer des mesures expérimentales en cours de fonctionnement, mais aussi éventuellement des tests au moyen de traceurs. De telles techniques sont
connus de l'homme du métier et décrites par exemple dans le brevet EP-B-0 450 860.

20 Tout type de catalyseur connu de l'homme du métier peut être utilisé dans le procédé selon l'invention. De manière générale, les poudres catalytiques employées dans le procédé selon l'invention sont à base d'au moins un métal du groupe VIII, c'est-à-dire d'au moins un métal choisi dans les groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle
25 classification périodique. De préférence, le métal du groupe VIII est du fer ou du cobalt, de manière plus préféré du cobalt.

Le catalyseur peut contenir un ou plusieurs agents d'activation (également
30 appelés promoteurs) choisi dans au moins un des groupes I à VII de la classification périodique (groupes 1,2,3,4,5,6 et 7 de la nouvelle classification). Ces promoteurs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

Le catalyseur peut éventuellement être dispersé sur un support, le support comprend alors de manière préférée un oxyde réfractaire inorganique choisi dans le

groupe constitué par les alumines, la silice, l'oxyde de titane, la zircone, les terres rares.

On utilisera de manière préférée, les catalyseurs à base de cobalt décrits dans
5 les documents de brevets suivants : GB 2 291 819, EP-B-0 581 619, EP-B-0 764 465,
US 5 783 607, FR 2 782 319.

Les conditions opératoires de la réaction Fischer-Tropsch de synthèse des
hydrocarbures sont généralement bien connues. Le mode optimal de fonctionnement
10 du réacteur selon l'invention se situe généralement à une température comprise entre
160 et 350°C, de manière préférée entre 200 et 300° C., pour une pression comprise
entre 0,1 et 10MPa, de manière préférée entre 0,5 et 6 MPa, de manière très préférée
entre 1 et 5 MPa, le rapport molaire H₂/CO compris entre 0,5 et 3, de manière préférée
entre 1 et 2,5, de manière encore plus préférée entre 1,7 et 2,3.

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse d'hydrocarbures par réaction d'un mélange comprenant au moins du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur mis en œuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre 0 (exclu) et environ 10.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la vitesse superficielle du gaz, U_g , est inférieure à environ 35 cm.s^{-1} .
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel Pe_l est compris entre environ 0,005 et environ 8.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur est à base d'un métal du groupe VIII.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le métal du groupe VIII est le cobalt.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5 dans lequel le métal est dispersé sur un support.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le support comprend au moins un oxyde choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, l'oxyde de titane, la zircone, les terres rares.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la température est comprise entre 160°C et 350°C , la pression est comprise entre 0,1 et 10 MPa , le rapport molaire H_2/CO est compris entre 0,5 et 3.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le réacteur triphasique est une colonne à bulle
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le réacteur triphasique présente un diamètre supérieur à 2 mètres.

1/2

FIG.1

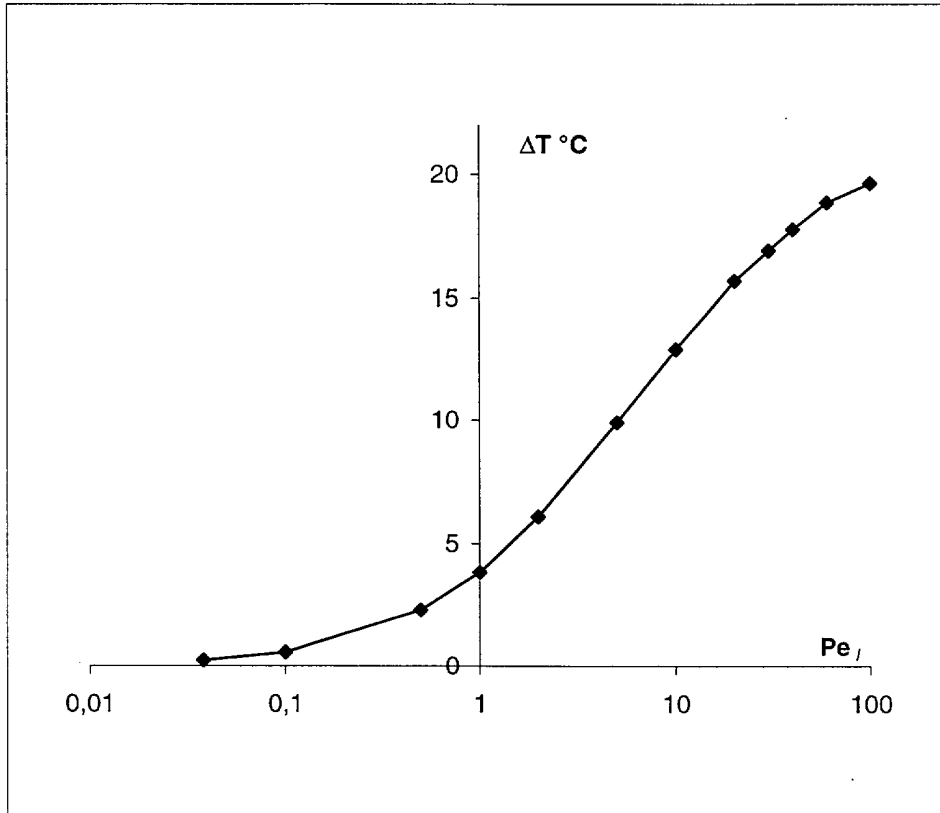
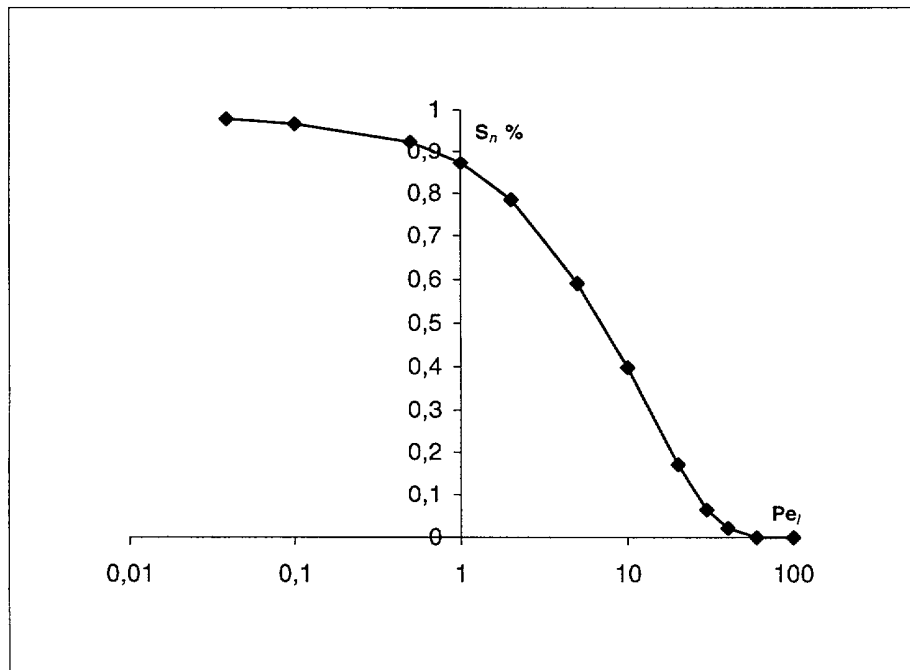
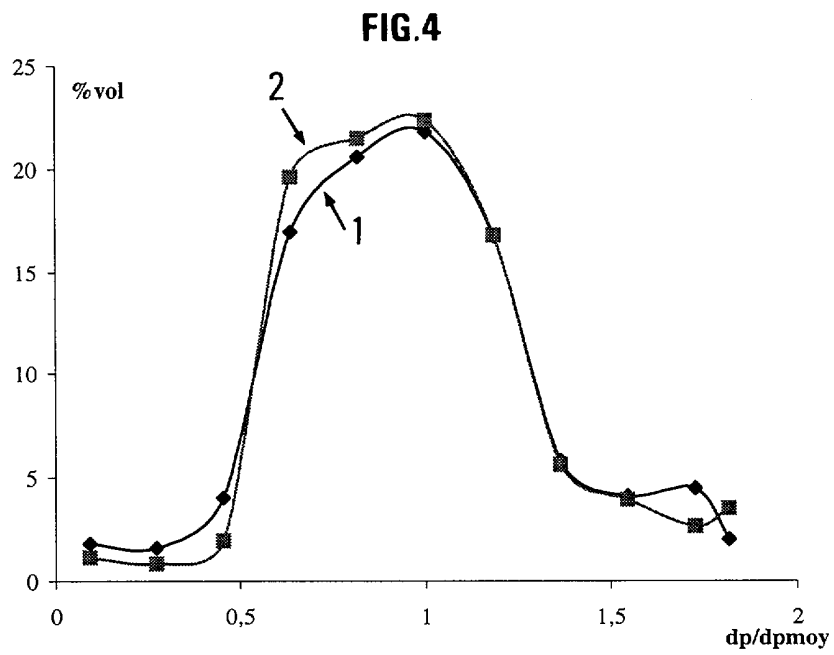
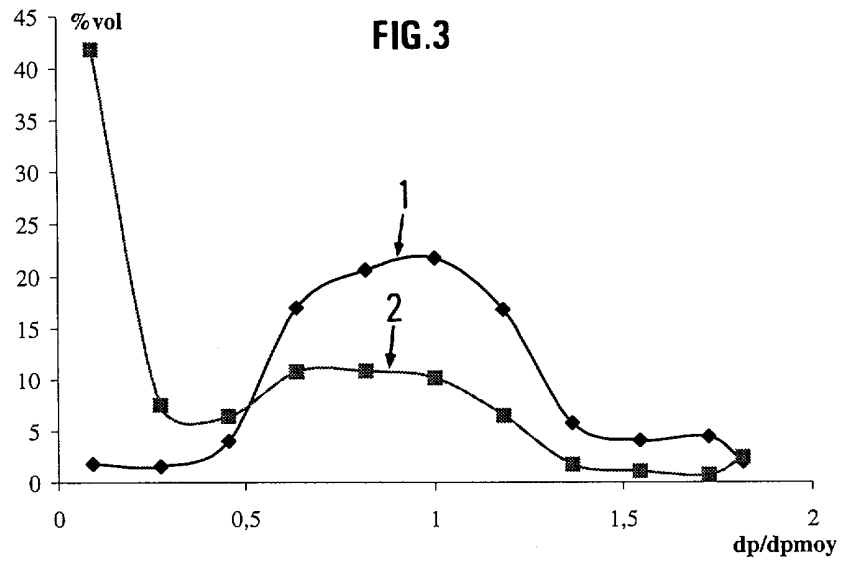


FIG.2



2/2





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 585559
FR 0003925

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D, A	EP 0 450 861 B (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 9 octobre 1991 (1991-10-09) * revendications 1,9,10 * * page 6, ligne 17 - ligne 18 * ---	1,2,4-9	C10G2/00 C07C1/04 C07C9/14 B01J8/22
A	US 5 348 982 A (IGLESIA ENRIQUE ET AL) 20 septembre 1994 (1994-09-20) * revendications 1,4,6,16 * * exemple 8 * ---	1,2,4-7, 9	
A	WO 99 03574 A (SASOL CHEMICALS EUROP LTD ; SILVERMAN ROY W (US); STEYNBERG ANDRE P) 28 janvier 1999 (1999-01-28) * revendications 1-4 * * page 17, ligne 13 - ligne 17 * -----	1-6,8,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C10G C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 janvier 2001		De Herdt, 0	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)