



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/02/28

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/10/04

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/09/15

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/08/16

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/000596

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/072408

(30) Priorité/Priority: 2000/03/27 (FR00/03924)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 8/22* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:

SCHWEITZER, JEAN-MARC, FR;

GALTIER, PIERRE, FR;

HUGUES, FRANCOIS, FR;

MARETTO, CRISTINA, IT

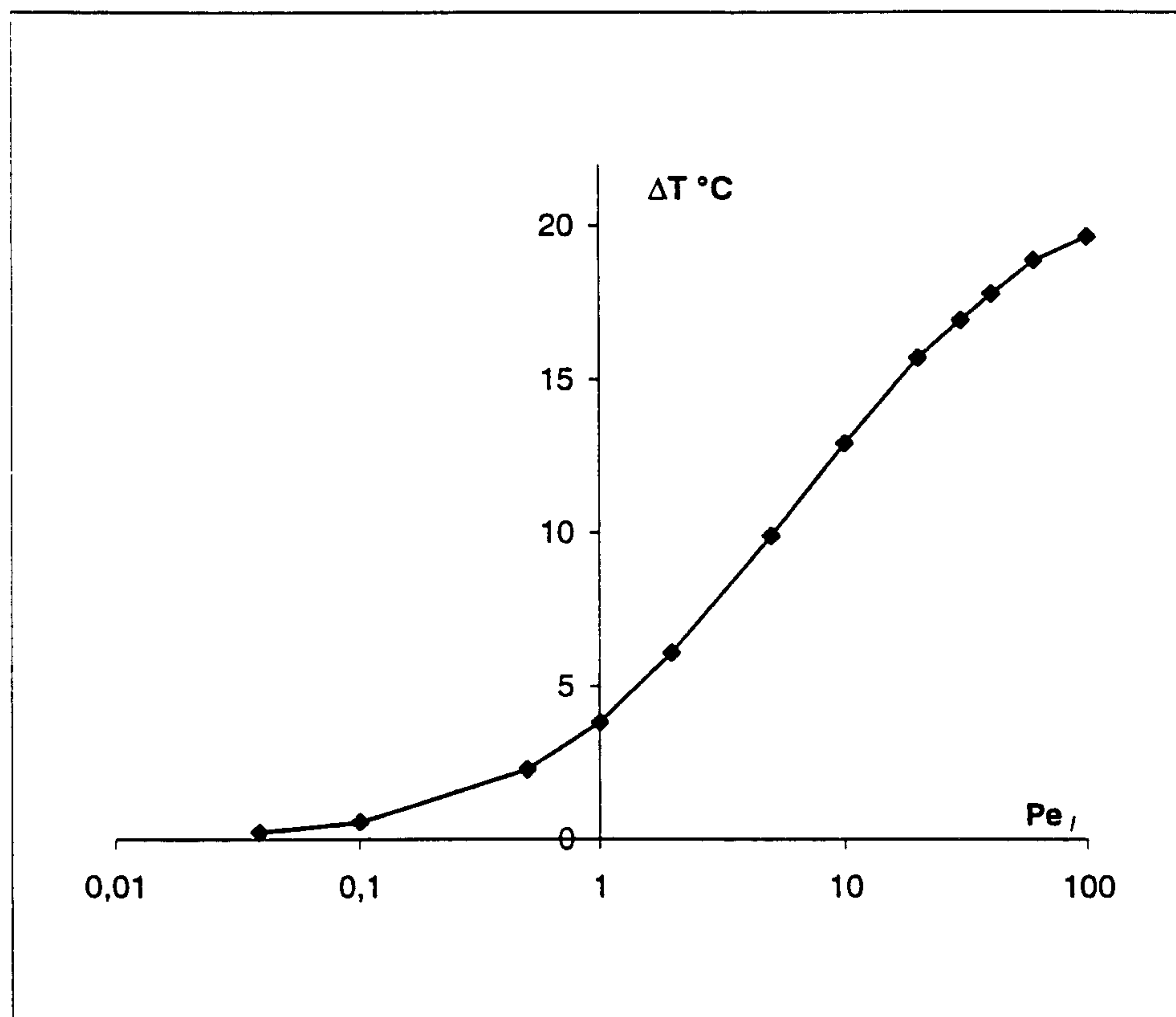
(73) Propriétaire/Owner:

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION D'HYDROCARBURES DANS UN REACTEUR TRIPHASIQUE

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING HYDROCARBONS IN A THREE-PHASE REACTOR



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de conversion d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur mis en oeuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide est compris entre 0(exclu) et environ 10, et la une 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.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
4 octobre 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/72408 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 8/22(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00596(22) Date de dépôt international :
28 février 2001 (28.02.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/03924 27 mars 2000 (27.03.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTI-
TUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue
Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

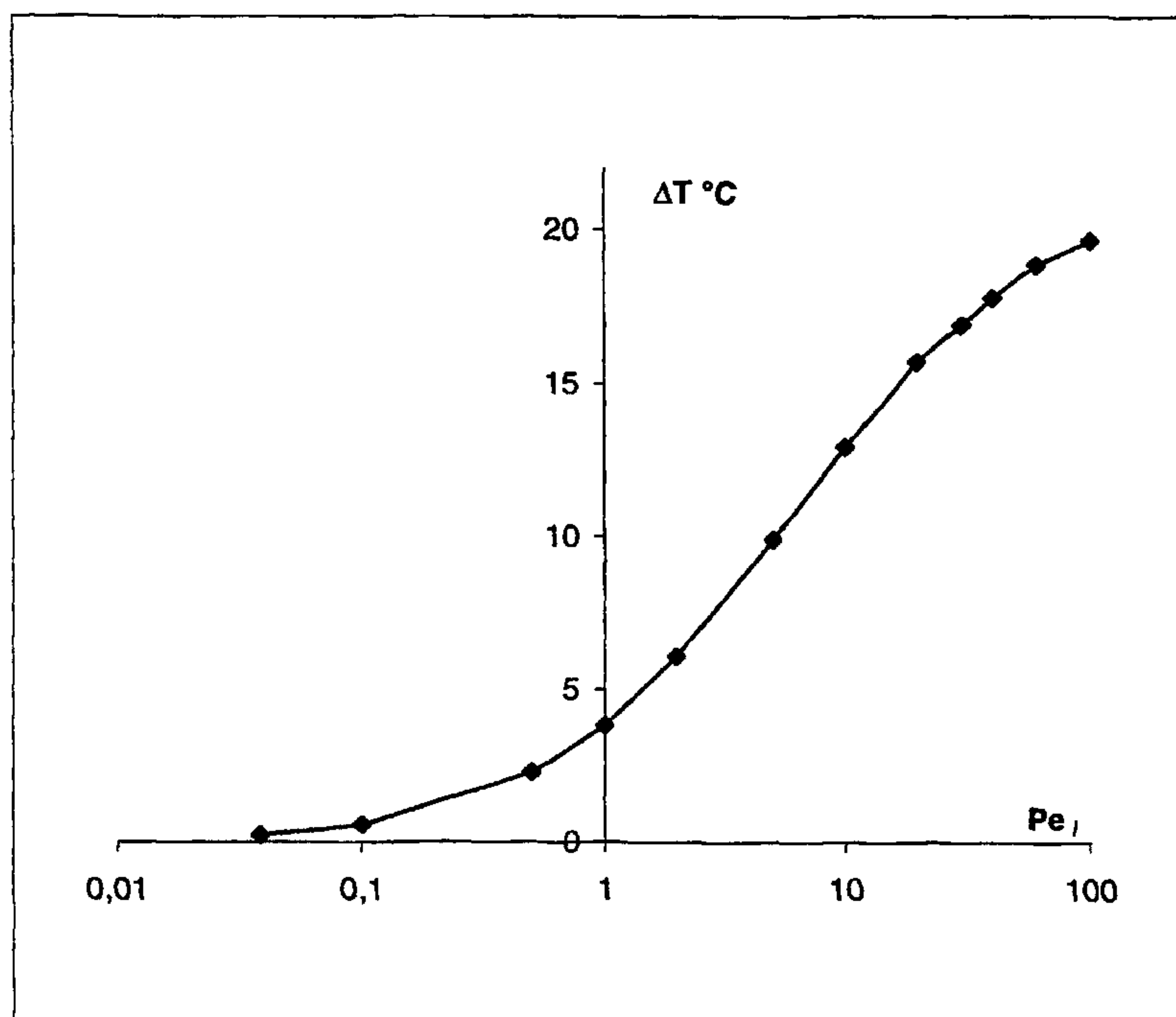
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
SCHWEITZER, Jean-Marc [FR/FR]; 3 allée des
Cytises, Le Méridien, F-38200 Serpaire (FR). GALTIER,
Pierre [FR/FR]; 41, allée des Pins Monsalomon, F-38200
Vienne (FR). HUGUES, François [FR/FR]; 10, chemin
du Clos-Challans, Charly, F-69390 Vernaison (FR).
MARETTO, Cristina [IT/IT]; Via Favaretto, 47, I-35100
Padova (IT).(74) Mandataire : ANDREEFF, François; Institut Français du
Pétrole, 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmai-
son Cedex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING HYDROCARBONS IN A THREE-PHASE REACTOR

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION D'HYDROCARBURES DANS UN REACTEUR TRIPHASIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for converting hydrocarbons in the presence of a catalyst carried out in a three-phase reactor and wherein the liquid Peclet number ranges between 0 (excluded) and about 10, and the gas surface speed U_g is preferably less than 35 m.s^{-1} , so as to promote the transfer of gas into the liquid phase and avoid too much attrition of the catalyst grains.

[Suite sur la page suivante]



WO 01/72408 A1

WO 01/72408 A1

LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : Procédé de conversion d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur mis en oeuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide est compris entre 0 (exclu) et environ 10, et la une 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.

PROCÉDÉ DE CONVERSION D'HYDROCARBURES DANS UN RÉACTEUR TRIPHASIQUE

La présente invention concerne un procédé de conversion d'hydrocarbures, par exemple un procédé de raffinage ou de pétrochimie, ou encore de chimie fine, 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 (exclus) et environ 10.

La présente invention concerne plus particulièrement les procédés de conversion chimique qui présentent une exothermicité ou endothermicité relativement élevée, et qui nécessitent donc un contrôle de la réaction au plan thermique.

La présente invention s'applique plus particulièrement aux réactions exothermiques se produisant à température élevée par exemple au-dessus de 100 °C et le plus souvent au dessus de 130 °C généralement sous une pression absolue supérieure à 0,1 mégapascal (MPa) et souvent supérieure à 0,5 MPa.

ART ANTERIEUR :

Parmi les réactions présentant une exothermicité ou une endothermicité marquée, on peut citer les deshydrogénations, les hydrogénations, les transhydrogénations, la décomposition d'éthers en oléfines, l'hydrogénolyse d'hydrocarbures ou d'esters, les aromatisations, les hydrodénitrogénations, les hydrotraitements en particulier les hydrotraitements de résidus, l'hydroformylation, la synthèse d'alcool, les synthèses de polyoléfines, les isomérisations, les oligomérisations et en particulier les dimérisations (comme par exemple les procédés dimersols du demandeur), les oxydations, les hydrodésulfurations et les alkylations aliphatiques ou aromatiques. Ces réactions sont décrites pour certaines d'entre elles par exemple dans le livre de J.F. LePage publié aux éditions Technip en 1987 sous le titre "Applied Heterogeneous Catalysis" et dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (volume B4, 5th Edition pages 105-106).

Les réacteurs de conversion chimique utilisés peuvent être de plusieurs types, le solide 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 dénomination

anglo-saxonne), avec mise en contact du gaz avec un mélange liquide/solide très finement divisé, (ou slurry selon la dénomination 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, est habituellement éliminée par un échangeur de refroidissement, généralement interne au réacteur.

Dans le cadre de la présente invention, le réacteur utilisé est de préférence une colonne à bulle. Les colonnes à bulles comprennent un milieu liquide contenant en suspension des particules solides généralement en majeure partie des particules catalytiques et comportent au moins un moyen d'introduction d'au moins une phase gazeuse comprenant au moins un réactif, par l'intermédiaire d'au moins un moyen de distribution qui produit des bulles de gaz ayant habituellement un diamètre relativement faible. Ces bulles de gaz montent dans la colonne et au moins un réactif est absorbé par le liquide et diffuse vers le solide. Lorsque le solide est un catalyseur, les réactifs sont convertis à son contact en produits gazeux et/ou liquide et/ou solide suivant les conditions de la conversion et le type de catalyseur.

Les produits gazeux comprenant éventuellement au moins un réactif gazeux non converti et les produits gazeux éventuellement formés au cours de la réaction sont collectés à proximité du sommet de la colonne. La suspension, contenant le liquide servant à former la suspension du solide et les produits liquides formés au cours de la conversion, est récupérée par une ligne généralement localisée à un niveau proche du niveau supérieur de la suspension dans la colonne.

Les particules solides sont ensuite séparées du liquide par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par filtration. Pour la description du fonctionnement d'une colonne à bulle on se référera par exemple à la demande de brevet du demandeur EP-A-820 806.

Les installations du procédé selon l'invention comportent par ailleurs généralement des moyens de séparation, pour la production d'une part d'une fraction liquide, d'autre part éventuellement de produits gazeux résiduels ou formés au cours de la conversion, et éventuellement des inertes.

Les catalyseurs utilisés dans ces procédés, 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 choisi parmi les métaux des groupes 5 à 11 de la nouvelle classification périodique des éléments (groupes Ib, Vb, VIb, VIIb, et VIII de l'ancienne classification périodique).

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.

Les produits recherchés sont généralement 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.

Typiquement, on peut avoir dans un slurry 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.

Il a été décrit dans la demande de brevet EP-A- 0 450 861 la mise en œuvre d'un catalyseur 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

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.

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 15 1 correspondent à des systèmes dans lesquels la phase gazeuse est parfaitement 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 25 condition porte sur la vitesse superficielle du liquide et la vitesse de sédimentation du 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 30 d'une réaction indésirable qui a une influence négative importante 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 Technology, Volume 1, 35 éditeurs Anderson et Boudart, pages 175 et 198).

RESUME DE L'INVENTION:

L'invention concerne un procédé de conversion d'hydrocarbures par réaction en présence d'un catalyseur, mis en oeuvre dans un réacteur triphasique et dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre environ 0,02 et environ 3, et dans laquelle la vitesse superficielle, V_g , est inférieure à environ 35 cm.s^{-1} .

Ce procédé permet de contrôler la réaction au plan thermique et de favoriser la formation des produits désirés.

10 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

L'invention concerne un procédé de conversion d'hydrocarbures, 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 oeuvre dans un réacteur triphasique. De préférence, le procédé selon l'invention sera mis en oeuvre dans un réacteur triphasique du type colonne à bulle.

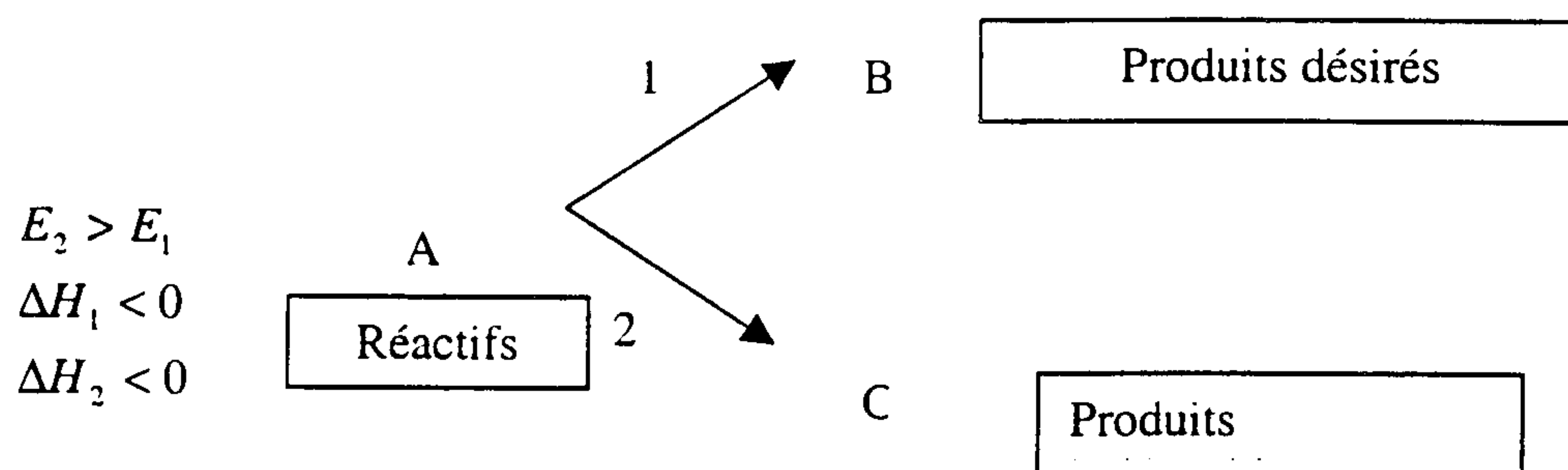
20 Il a été découvert par la demanderesse, qu'il est important de pouvoir contrôler l'hydrodynamique du liquide si l'on souhaite contrôler les transferts thermiques dans la zone réactionnelle, ainsi que la réaction elle même.

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

30 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 ou très endothermiques, l'écoulement piston génère un profil de température important qui rend difficile le contrôle thermique.

En effet, le mélange de réactifs entrant dans le réacteur est soumis à la réaction 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 ou fortement endothermique, 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:



Lorsque la réaction parallèle de formation des produits indésirables C (réaction 2) présente une énergie d'activation (E_2) plus importante que celle (E_1) de la réaction principale de formation des produits désirables B. La vitesse de formation du méthane augmente 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 la formation des produits indésirables C.

Une augmentation du gradient thermique le long du réacteur conduit donc à une diminution de la sélectivité en produits désirés. Un raisonnement similaire peut être conduit dans le cas de réactions endothermiques pour lesquelles $E_1 > E_2$ (E_1 énergie d'activation de la réaction conduisant aux produits désirables et E_2 énergie d'activation

de la réaction conduisant aux produits indésirables C). Une diminution de température due à l'endothermicité de la réaction favorise alors la formation des produits C.

La présente invention décrit un procédé permettant, par le contrôle des paramètres associés à la réaction, de favoriser la formation des produits désirés B, 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 :

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

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

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

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

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

avec

$$Pe_l = \frac{u_l \cdot H}{D_{ax}} \quad Pe_T = \frac{\rho \cdot C_p}{\lambda} \cdot u_l \cdot H \quad Z = \frac{z}{H} \quad \tau = \frac{H}{u_l} \quad t^* = \frac{t}{\tau} \quad r_i(C_A) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_i}{R \cdot T}} \cdot C_A^n$$

a = surface volumique d'échange thermique

C_i = concentration de l'espèce i

C_p = capacité calorifique du liquide

D_{ax} = coefficient de dispersion axiale

E_1 = énergie d'activation de la réaction 1

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

ΔH_1 = enthalpie de la réaction 1

ΔH_2 = enthalpie de la réaction 2

λ = conductivité thermique effective

ρ = masse volumique du liquide

τ = temps de passage du liquide

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, 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.

La figure 2 montre l'évolution de la sélectivité (S_n) en produit désirés, 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 liquide dépasse plusieurs unités.

Ainsi, lors d'une réaction de conversion, 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 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.

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.

En conséquence, une sélectivité élevée en produits désirés (c'est-à-dire par exemple une sélectivité supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60% poids, de manière plus préférée supérieure à 70% poids) et une conversion suffisante (c'est-à-dire par exemple une conversion supérieure à 40%, de préférence supérieure à 50%, de manière plus préférée supérieure à 70%) correspondent à une productivité élevée en produits désirés et seront obtenues lorsque 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 produits désirés trop faible.

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.

5

On obtient, lorsque le nombre de Peclet liquide est compris dans ces intervalles de valeurs, un procédé de conversion d'hydrocarbure qui présente des performances optimisées en terme de conversion et de sélectivité en produits désirés, ainsi qu'un meilleur contrôle de la chaleur émise par la réaction, ce qui permet également d'éviter
10 une éventuelle désactivation trop rapide du catalyseur dans le cas des réactions exothermiques.

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
15 terminologie anglosaxonne). 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).

De plus le procédé selon l'invention sera de préférence opéré avec une vitesse
20 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.

Les figures 3 et 4 représentent la distribution en taille des particules d'un
25 catalyseur d'hydrotraitement à base de cobalt et de molybdène dispersés sur alumine 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 $d_p/d_{p,\text{moy}}$ (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
30 vitesse superficielle du gaz U_g égale à 40 cm/s , et la figure 4 pour $U_g = 30 \text{ cm/s}$. Une formation importante de fines particules présentant un rapport $d_p/d_{p,\text{moy}}$ 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 $U_g = 30 \text{ cm/s}$ (figure 4).

Le procédé de conversion d'hydrocarbures 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 avantageux d'opérer dans des réacteurs présentant une taille suffisante, notamment afin d'obtenir des productivité
5 horaires (poids de produits désirés formés 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.

10 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.

15 Tout type de catalyseur connu de l'homme du métier peut être utilisé dans le procédé selon l'invention. De manière générale, les catalyseurs employés dans le procédé selon l'invention contiennent au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes 5 à 11 de la nouvelle classification périodique (groupes Vb, VIb, VIIb, VIII et Ib
20 de l'ancienne classification).

Le catalyseur peut contenir au moins un agent d'activation (également appelé promoteur) choisi parmi les éléments des groupes 1 à 7 de la nouvelle classification périodique (groupes Ia, IIa et IIIb à VIIb de l'ancienne classification périodique). Ces
25 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
30 rares.

Les conditions opératoires de la réaction de conversion des hydrocarbures sont généralement bien connues. Le mode optimal de fonctionnement du réacteur selon l'invention se situe généralement à une température comprise entre 160 et 450°C, de
35 manière préférée entre 200 et 420° C., pour une pression comprise entre 0,1 et

20MPa, de manière préférée entre 0,5 et 10 MPa, de manière très préférée entre 1 et 8 MPa.

REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur mis en oeuvre dans un réacteur triphasique présentant un diamètre supérieur à 2 mètres, dans lequel le nombre de Peclet liquide (Pe_l) est compris entre 0,02 et 3, et dans la vitesse superficielle du gaz, U_g , est inférieure à environ 35 cm.s⁻¹.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel Pe_l est compris entre environ 0,03 et 1.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur contient
10 au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes 5 à 11 de la nouvelle classification périodique.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le catalyseur contient au moins un agent d'activation, également appelé promoteur, choisi parmi les éléments des groupes 1 à 7 de la nouvelle classification périodique.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel le métal est dispersé sur un support.
6. Procédé selon la revendication 5, 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 et les terres rares.
- 20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la température est comprise entre 160°C et 450°C et la pression est comprise entre 0,1 et 20 MPa.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le réacteur triphasique est une colonne à bulle.

$1/2$

FIG.1

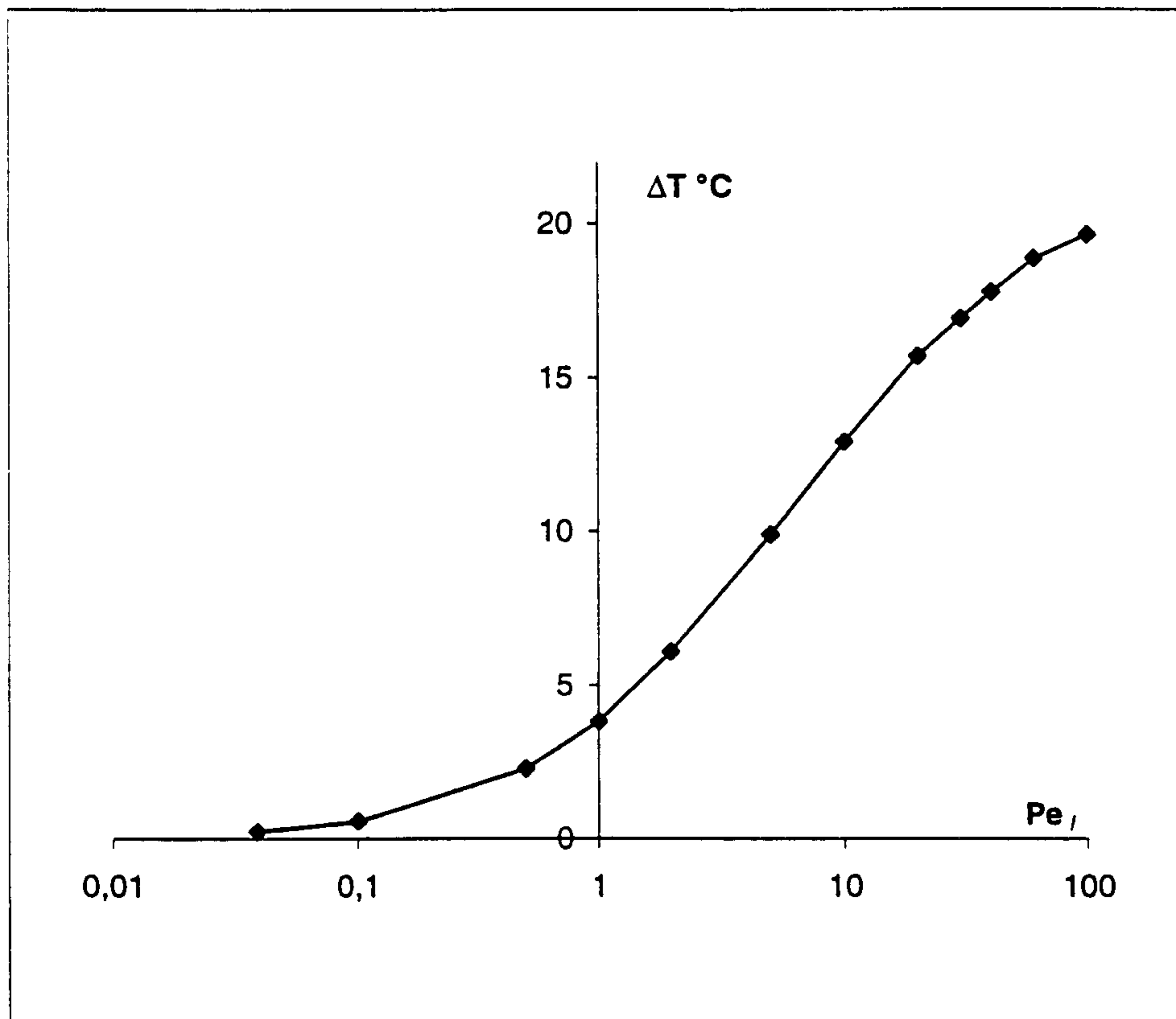
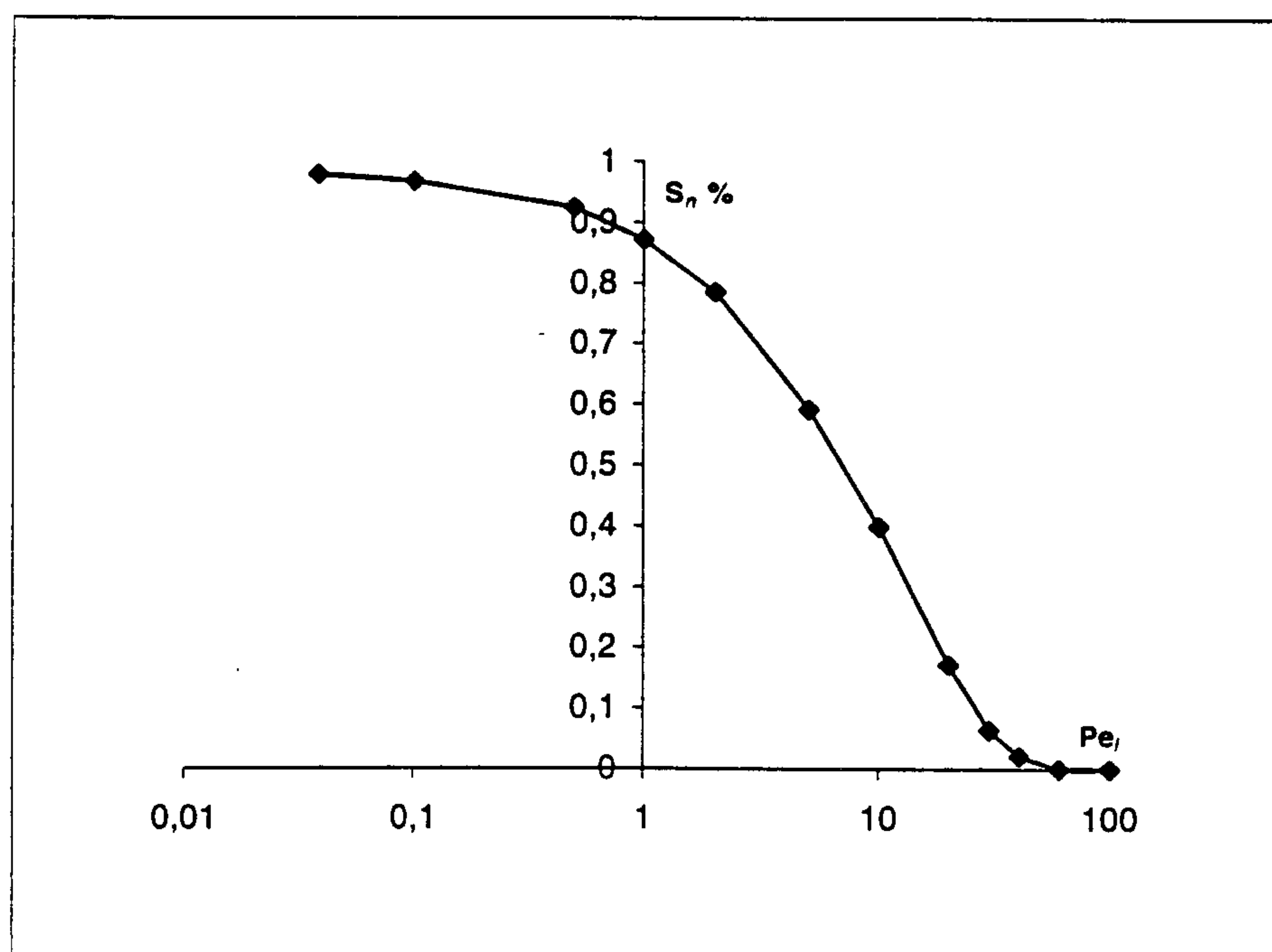


FIG.2



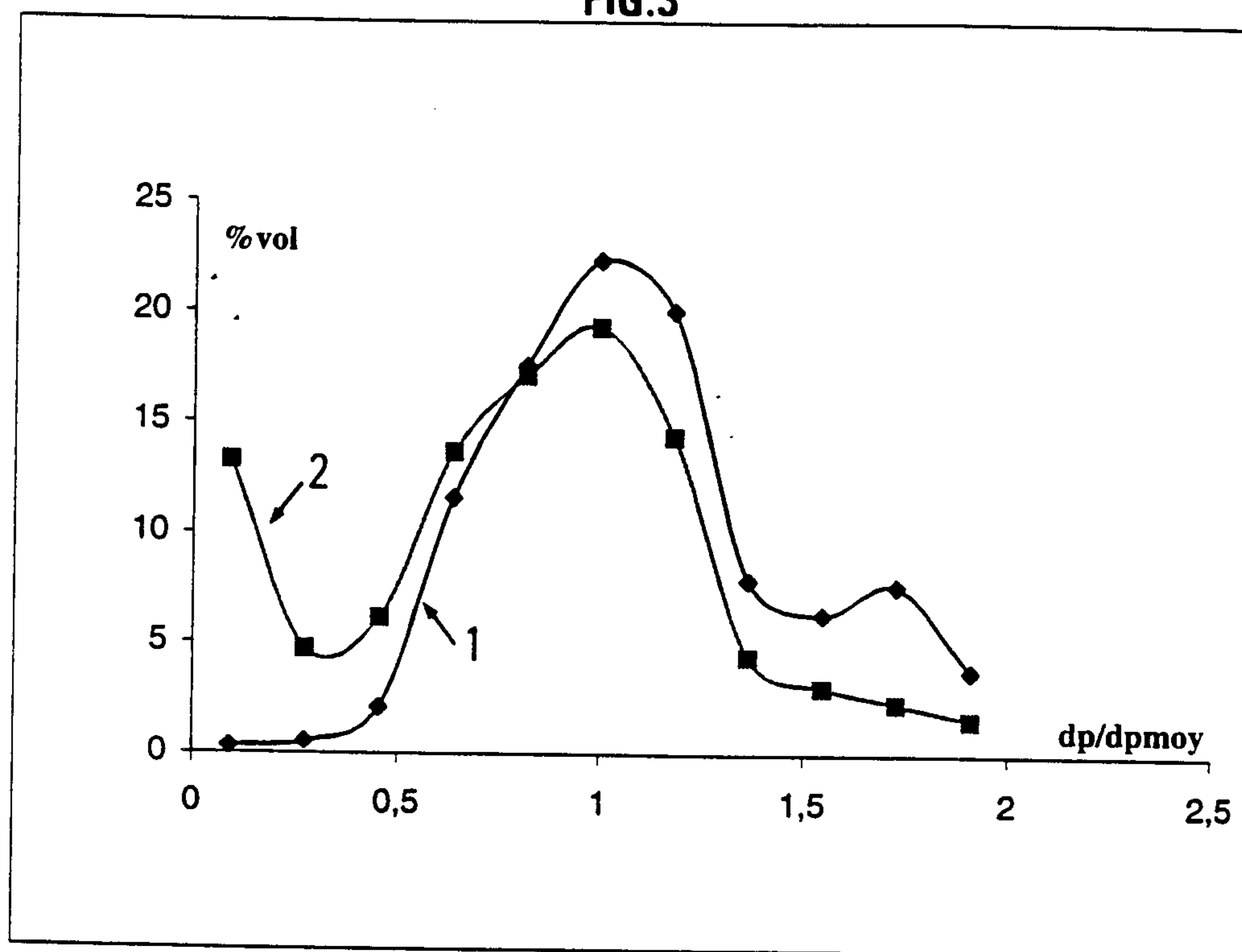
2/2
FIG.3

FIG.4

