

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 82 05274

Se référant : au brevet d'invention n° 81 14811 du 28 juillet 1981.

(54) Procédé de synthèse du méthane par réduction catalytique d'oxyde de carbone en phase aqueuse.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 9/04, 1/02.

(22) Date de dépôt..... 25 mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 30-9-1983.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. — FR.

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

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

- 1 -

L'objet de la présente addition est de décrire une modification apportée au procédé du brevet principal, déposé le 28 juillet 1981, sous le N° 81/14811.

5 Dans le brevet principal, on a décrit un procédé de synthèse catalytique du méthane à partir d'un mélange d'oxydes de carbone et d'hydrogène, en présence d'eau liquide. Le procédé est caractérisé par l'emploi d'un catalyseur comprenant du ruthénium déposé sur un support constitué de charbon d'origine végétale, de surface comprise entre 200 et 1500 m²/g, ou d'une alumine contenant de 2 à 50 % en
10 poids de silice.

Dans les exemples, le catalyseur est préparé par dépôt de trichlorure de ruthénium, en solution aqueuse, sur le support.

L'objet de la présente addition est de proposer l'emploi d'autres sels de ruthénium : ceux formés par un agent complexant avec le
15 ruthénium. Certains de ces sels sont solubles en milieu aqueux, d'autres en milieu organique, par exemple dans un alcool, un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, ou leurs mélanges.

Les complexants sont des composés organiques possédant au moins deux groupes polaires tels que les groupes acide, ester, émol, cétone, alcool, amide, imide, imine, etc...
20

Une classe préférée est celle des acétylacétonates de ruthénium. Ceux-ci sont solubles, entre autres, en milieu d'hydrocarbure ou d'hydrocarbure halogéné, par exemple chloré.

Le composé d'agent complexant avec le ruthénium peut être déposé
25 sur les supports décrits dans le brevet principal. On peut également le déposer, tout comme les composés du ruthénium du brevet principal, sur des charbons synthétiques, comme par exemple les tamis au carbone, ou sur des charbons spécialement traités pour en éliminer le soufre.

Le dépôt du sel de ruthénium sur le support peut se faire par diverses méthodes d'imprégnation classiques au moyen d'un solvant. Comme solvant, on peut citer l'eau, les alcools, les éthers, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, par exemple le n-heptane, 5 l'isooctane, une fraction d'essence, le benzène ou le toluène. Pour les sels insolubles en milieu aqueux, on utilise de préférence le toluène.

Après imprégnation par la solution du composé de ruthénium, le support est séché pour évaporer le solvant, et on peut, si désiré, 10 le traiter par l'hydrogène avant emploi, par exemple à une température de 120 à 380 °C. Auparavant, il peut subir une calcination en milieu oxydant, par exemple de 200 à 450 °C.

Les catalyseurs obtenus peuvent être mis en oeuvre selon les diverses techniques décrites dans le brevet principal. On peut également 15 les utiliser, tout comme ceux du brevet principal, selon l'une des modalités décrites ci-après.

Dans une première mise en oeuvre préférée, les réactifs gazeux, hydrogène et oxydes de carbone, ainsi que la phase liquide aqueuse, circulent en courant descendant dans le réacteur de méthanation, la 20 vitesse superficielle de la phase gazeuse et de la phase liquide étant chacune choisies au moins égale à 1,5 centimètre par seconde, de préférence au moins 3 cm/s. Un domaine préféré de vitesses est de 3 à 20 cm/s. Par vitesse superficielle, on entend le rapport du débit volumique de phase liquide ou gazeuse, dans les conditions 25 de température et pression choisies pour la réaction, à la section du réacteur, considéré à l'état vide de catalyseur.

La vitesse superficielle optimale dépend, dans une certaine mesure, de la taille des particules de catalyseur et des propriétés physico-chimiques du liquide et du gaz. Les particules de catalyseur ont 30 utilement un diamètre moyen de 1 à 10 mm, de préférence de 1,5 à 3 mm.

La bonne répartition du liquide en tête de réacteur peut être assurée par un dispositif pulvérisateur ou un plateau de distribution horizontal pourvu de nombreuses perforations.

5 Dans cette forme de réalisation, la chaleur dégagée par la réaction est évacuée sous forme de chaleur sensible par l'eau liquide circulante. L'eau évacuée peut être recyclée après passage dans un échangeur de refroidissement.

La température du réacteur est maintenue entre 200 et 330 °C, de préférence entre 230 et 300 °C, et la pression entre 3 et 26 MPa, de
10 préférence entre 5,4 et 17 MPa.

Dans un second mode de mise en oeuvre préféré, le mélange gazeux de synthèse : hydrogène et oxydes de carbone, barbote à travers une suspension de catalyseur dans l'eau liquide, cette suspension ne sortant pas de l'enceinte réactionnelle. La concentration pondérale
15 en catalyseur de cette suspension peut être quelconque. Elle est seulement limitée par sa viscosité dans les conditions de la réaction, qui doit être suffisamment faible pour permettre une bonne diffusion du mélange gazeux de synthèse à travers la phase aqueuse.

Le réacteur est équipé d'un réfrigérant, soit intégré, soit disposé
20 extérieurement de façon à permettre la condensation de la vapeur d'eau formée et le retour de l'eau condensée dans le réacteur. Le réfrigérant est régulé de façon à maintenir un niveau liquide sensiblement constant dans le réacteur.

Le catalyseur utilisable dans cette mise en oeuvre est sous forme de
25 particules de taille comprise entre 10 μ m et 5 mm, de préférence entre 20 μ m et 1 mm.

Dans cette forme de réalisation, la chaleur dégagée par la réaction est évacuée par la vaporisation partielle de l'eau présente dans le réacteur.

La température du réacteur est maintenue entre 200 et 330 °C, de préférence entre 230 et 300 °C, et la pression entre 1,5 et 17,5 MPa, de préférence entre 3 et 12 MPa.

Le troisième mode de mise en oeuvre préféré dérive du second en ce
5 que le gaz de synthèse barbote également à travers une suspension du catalyseur dans l'eau liquide, mais en diffère par le fait que la suspension de catalyseur circule, par exemple au moyen d'une pompe, à travers une boucle de réfrigération extérieure. La concentration pondérale en catalyseur de cette suspension doit pour ce faire être limitée. Elle peut être comprise entre 1 et 40 %, et de préférence entre
10 5 et 30 %.

Un avantage de cette mise en oeuvre est qu'elle permet de remplacer aisément, le cas échéant, tout ou partie du catalyseur, par soutirage, dans la boucle, du catalyseur usagé et injection d'une quantité équivalente de catalyseur frais.
15

Le catalyseur utilisable dans cette mise en oeuvre est sous forme de particules de taille comprise entre 10 μ m et 5 mm, de préférence entre 20 μ m et 1 mm.

Cette technique a été particulièrement développée par la demanderesse
20 dans un procédé de fabrication de cyclohexane : DUFAU et al., Chemical Engineering Progress, 60 (1966), et CHA et Al., Oil and Gas J., 10 juin 1974.

Dans cette forme de réalisation, la chaleur dégagée par la réaction est évacuée pour partie par vaporisation de l'eau et pour partie sous forme de chaleur sensible du liquide.

25 La température du réacteur est maintenue entre 200 et 330 °C, de préférence entre 230 et 300 °C, et la pression entre 1,5 et 26 MPa, de préférence entre 3 et 17 MPa.

Dans les trois modes de mise en oeuvre précédemment décrits, la

composition du gaz de synthèse, exprimée par le rapport molaire hydrogène/monoxyde de carbone, peut être de 0,5 : 1 à 6 : 1. On opère de préférence avec un rapport 1 : 1 à 5 : 1, et plus particulièrement au voisinage d'un rapport 3 : 1.

- 5 La vitesse spatiale horaire, exprimée en volumes de mélange gazeux $H_2 + CO$, dans les conditions normales, entrés par volume de catalyseur et par heure (VVH), peut varier de 1 à 25 000. On travaille de préférence à des valeurs comprises entre 100 et 10.000.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

- 15 Un réacteur de 4 cm de diamètre et de 1 m de hauteur est rempli avec un catalyseur à 1 % de ruthénium sur charbon, préparé par imprégnation d'un charbon de noix de coco d'une surface spécifique de 1200 m^2/g , sous forme de grains de 2 mm, avec une solution dans le toluène d'acétylacétonate de ruthénium. Après évaporation sous vide du toluène, ce catalyseur a été activé par passage d'un courant d'hydrogène sous pression atmosphérique à une température croissante de 120 à 380 °C pendant 4 heures.

- 20 On injecte par le haut du réacteur :

1/ un gaz de synthèse ayant une composition molaire hydrogène/monoxyde de carbone égale à 3/1, avec un débit de 6 m^3/h dans les conditions normales de température et pression,

2/ de l'eau liquide avec un débit mesuré à 20 °C de 140 l/h.

- 25 La température de réaction est fixée à 245 °C et la pression à 7 MPa. Dans ces conditions, la vitesse superficielle du gaz est voisine de 3,6 cm/s et celle du liquide voisine de 3,8 cm/s. L'eau liquide est recirculée en continu après passage dans un réfrigérant extérieur.

Les hydrocarbures légers formés, constitués principalement par du méthane, sont séparés et analysés après détente à pression atmosphérique.

Dans ces conditions, la conversion du monoxyde de carbone : C,
5 définie par la relation :

$$C \text{ (\% mole)} = \frac{S + CO_2}{CO \text{ (entré)}} \times 100$$

est de 50 %,

la sélectivité S_{HC} en hydrocarbures, définie par la relation :

$$S_{HC} \text{ (\% mole)} = \frac{S}{S + CO_2} \times 100$$

est de 95 %.

la fraction de méthane dans les hydrocarbures S_{CH_4} , définie par la relation :

$$S_{CH_4} \text{ (\% mole)} = \frac{CH_4}{S} \times 100$$

est de 88 %.

Dans ces trois expressions :

$$S = C_1 + 2 C_2 + 3 C_3 + 4 C_4 + \dots$$

représente la somme des hydrocarbures, comptés en mole-équivalents de carbone.

EXEMPLE 2

Dans un réacteur de type Grignard d'un volume utile de 250 cm³, équipé à sa partie supérieure d'un réfrigérant à circulation d'eau, on introduit 15 cm³ du catalyseur préparé dans l'exemple 1, après l'avoir broyé en particules d'une taille moyenne de 0,1 mm, et 100 cm³ d'eau. Après avoir été purgé à l'hydrogène, le réacteur est chauffé à 280 °C, et la pression est réglée à 7,5 MPa après

- 7 -

introduction d'un gaz de synthèse ($H_2/CO = 3/1$ en mole) avec un débit de 50 l/h mesuré dans les conditions normales. Le gaz est introduit au moyen d'un tube plongeant terminé par un fritté qui permet sa diffusion dans la suspension aqueuse de catalyseur. Les hydrocarbures produits sont recueillis, après détente, à la sortie du réfrigérant.

Dans ces conditions, les résultats obtenus sont les suivants :

$$C = 70 \% \quad S_{HC} = 91 \% \quad S_{CH_4} = 90 \%$$

Exemple 3

- 10 Dans le réacteur à circulation extérieure décrit dans l'exemple 1, on charge une suspension dans l'eau du catalyseur décrit dans l'exemple 1 et broyé en particules de taille moyenne égale à $100 \mu m$ ayant une concentration en catalyseur de 25 % en poids.

- 15 Cette suspension est mise en circulation, au moyen d'une pompe, de bas en haut dans le réacteur, et à travers le système de réfrigération extérieur.

- Le réacteur est chauffé à $250^\circ C$ et la pression est réglée à 7 MPa. On injecte alors par le bas du réacteur un gaz de synthèse ($H_2/CO = 3/1$ en mole) avec un débit de $1 m^3/h$ mesuré dans les conditions normales.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$$C = 75 \% \quad S_{HC} = 93 \% \quad S_{CH_4} = 91 \%$$

- Des résultats sensiblement identiques sont obtenus lorsque le sens de circulation de la suspension et du gaz de synthèse dans le réacteur sont inversés.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1.- Procédé de synthèse catalytique du méthane à partir d'un mélange d'oxydes de carbone et d'hydrogène et en présence d'eau liquide dans lequel le catalyseur comprend du ruthénium déposé sur un support constitué de charbon d'origine végétale dont la surface est comprise entre 200 et 5 1500 m²/g ou d'une alumine contenant de 2 à 50% en poids de silice, caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend du ruthénium déposé sur ledit support sous forme d'un complexe du ruthénium avec un composé organique complexant.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le complexe de ruthénium est un acétylacétonate de ruthénium. 10
- 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les réactifs et l'eau circulent de haut en bas dans une zone de réaction renfermant le catalyseur en lit fixe, de telle façon que la vitesse superficielle de la phase gazeuse et celle de l'eau liquide soient chacune comprises entre 15 tre 3 et 20 cm/s.
- 4.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur est mis en oeuvre sous forme d'une suspension aqueuse de particules de taille comprise entre 20 µm et 1mm, et dans lequel le réacteur est équipé d'un réfrigérant permettant le retour automatique du condensat dans 20 ce réacteur, et régulé de façon à maintenir un niveau constant d'eau liquide dans le réacteur.
- 5.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur est mis en oeuvre sous forme d'une suspension aqueuse de particules de taille comprise entre 20 µm et 1 mm, et dans lequel cette suspension 25 aqueuse, d'une concentration comprise entre 5 et 30% en poids de catalyseur, circule de bas en haut ou de haut en bas à travers le réacteur et une boucle de réfrigération extérieure.