

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 29.10.91.

⑬ Priorité :

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 30.04.93 Bulletin 93/17.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : CÔME Guy-Marie — FR.

⑱ Inventeur(s) : CÔME Guy-Marie.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire :

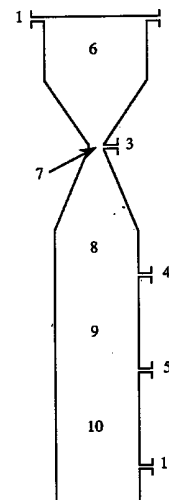
⑳ Procédé de production d'oléfines à partir de gaz naturel.

㉑ L'invention concerne un procédé de production d'oléfines à partir de gaz naturel.

Selon l'invention, on introduit dans une chambre 6 un premier gaz contenant de l'oxygène et un deuxième gaz contenant du plomb tétraéthyle ou du plomb tétraéthyle ou un mélange des deux. On mélange dans une chambre 8 les effluents de la chambre 6 avec une première fraction du gaz naturel enrichie en méthane. On mélange dans une chambre 9 les effluents de la chambre 8 avec une deuxième fraction du gaz naturel enrichie en alcanes ayant au moins 2 atomes de carbone. On mélange dans une chambre 10 les effluents de la chambre 9 avec un gaz contenant du dibromoéthane.

Les effluents de la chambre 10 sont collectés, trempés et fractionnés. Les alcanes sont recyclés et les oléfines récupérées.

L'invention s'applique en particulier à la conversion des gaz naturels en oléfines telles que l'éthylène.



La présente invention se rapporte à un procédé de production d'oléfines à partir de gaz naturel.

Le gaz naturel est une matière première fossile abondante, surtout utilisée pour le chauffage industriel et domestique. Une partie du gaz naturel est également transformée en produits chimiques de base, tels que le gaz de synthèse et l'acétylène. La transformation directe du gaz naturel en éthylène, et plus généralement en oléfines, apparaît comme un objectif désirable.

Différents procédés ont été proposés pour atteindre cet objectif, et notamment le couplage oxydant du méthane, principal constituant du gaz naturel, par l'oxygène, en présence d'un catalyseur solide convenablement choisi.

La réaction globale mise en œuvre dans le couplage oxydant est exothermique, ce qui conduit à des difficultés de contrôle de la température du lit catalytique aux fortes conversions. L'invention a justement pour objet de résoudre les difficultés et inconvénients de ce type de procédé. Ce but est atteint dans l'invention en prévoyant

- 1) d'utiliser, en tant que corps de départ,
 - un premier gaz contenant au moins 20 % en volume d'oxygène moléculaire,
 - un deuxième gaz, contenant au moins 1‰ en volume de plomb tétraéthyle, ou de plomb tétraméthyle ou de leur mélange en toutes proportions,
 - un troisième gaz contenant au moins 60 % en poids d'hydrocarbures saturés, lesdits hydrocarbures saturés provenant d'une première fraction du gaz naturel enrichie en méthane, et donc substantiellement exempte des autres hydrocarbures contenus dans le gaz naturel,
 - un quatrième gaz, contenant au moins 60 % en poids d'alcanes, lesdits alcanes provenant d'une deuxième fraction du gaz naturel enrichie en alcanes ayant au moins 2 atomes de carbone, et donc substantiellement exempte de méthane, ainsi que, éventuellement, d'autres sources d'hydrocarbures saturés,
 - un cinquième gaz, contenant au moins 1‰ en volume de 1,2 dibromoéthane,
- 2) de mélanger tout d'abord le premier et le deuxième gaz,
- 3) à un premier niveau donné de circulation, de mélanger le troisième gaz à l'effluent de l'étape 2, de manière à induire la réaction de couplage oxydant du méthane,
- 4) à un deuxième niveau donné de circulation, de mélanger le quatrième gaz à l'effluent de l'étape 3, de manière à induire la pyrolyse des hydrocarbures ayant au moins 2 atomes de carbone contenus dans ledit effluent,
- 5) à un troisième niveau donné de circulation, de mélanger le cinquième gaz à l'effluent de l'étape 4, de manière à induire la transformation des oxydes et autres composés réfractaires du plomb en bromure de plomb,

6) à un quatrième niveau donné de circulation, de collecter les effluents de l'étape 5.

On notera,

- en ce qui concerne les quantités massiques de méthane et d'alkyle(s) de plomb mises en jeu respectivement dans le premier et le deuxième gaz, qu'un rapport alkyle(s) de plomb/méthane
5 supérieur à 0.01 % est conseillé,

- en ce qui concerne les quantités volumiques de méthane et d'oxygène mises en jeu respectivement dans le premier et le troisième gaz, qu'un rapport oxygène/méthane compris entre 1 et 40 % est conseillé,

- en ce qui concerne les quantités molaires d'alkyle(s) de plomb et de 1,2 dibromoéthane
10 mises en jeu respectivement dans le deuxième et le cinquième gaz, qu'un rapport égal à 1 est conseillé.

Les produits sortant du réacteur incluent de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane, du propylène, du bromure de plomb et de l'eau. Ces différents produits sont séparés les uns des autres par des procédés
15 connus.

Le méthane collecté à la suite du fractionnement est recyclé pour constituer le troisième gaz de départ.

Les paraffines collectées à la suite du fractionnement sont recyclées pour constituer le quatrième gaz de départ.

20 Le bromure de plomb collecté à la suite du fractionnement peut être transformé en alkyle(s) de plomb par des procédés connus, lequel(s) alkyle(s) de plomb est(sont) recyclé(s) pour constituer le deuxième gaz de départ.

Les objets, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement dans la description qui va suivre faite en référence au dessin unique d'accompagnement, dans lequel
25 la figure 1 illustre un mode particulier de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le premier gaz, contenant de l'oxygène, et le deuxième gaz, contenant du plomb tétraéthyle ou du plomb tétraméthyle ou leur mélange en toutes proportions, sont introduits par des conduits 1 et 2 respectivement, dans une chambre 6 où ils sont mélangés. Le troisième gaz, contenant du méthane, est introduit par un conduit 3, au niveau du col 7 situé entre le
30 convergent final de la chambre 6 et le divergent initial de la chambre contiguë 8, de manière à le mélanger aux effluents issus de la chambre 6, et à induire la réaction de couplage oxydant du méthane dans ladite chambre 8. Le quatrième gaz, contenant des alcanes ayant au moins deux atomes de carbone, est introduit par un conduit 4 dans une chambre 9 contiguë à la chambre 8, et mélangé aux effluents de la chambre 8 pour induire les réactions de pyrolyse des dits
35 alcanes. Le cinquième gaz, contenant du 1,2 dibromoéthane, est introduit par un conduit 5 dans une chambre 10 contiguë à la chambre 9, et mélangé aux effluents de la chambre 9 de

manière à induire la transformation des oxydes et autres composés réfractaires du plomb en bromure de plomb.

Les effluents de la chambre 10 sont collectés par un conduit 11 pour être trempés et fractionnés par des procédés connus, ces procédés n'étant pas représentés sur la figure 1.

5 Après fractionnement,

- le méthane est recyclé dans le conduit 3

- les alcanes sont recyclés dans le conduit 4

- le bromure de plomb est converti en alkyle(s) de plomb dans une installation auxiliaire par un procédé connu en soi, et le(s)dit(s) alkyle(s) de plomb est(sont) recyclé(s) dans le
10 conduit 2.

La réaction de couplage oxydant qui se déroule dans la chambre 8 sera avantageusement conduite à des températures comprises entre 600 et 1200°C. L'obtention de ces températures peut être facilitée par un préchauffage préalable du méthane contenu dans le troisième gaz de départ, et/ou par l'utilisation de vapeur d'eau préchauffée pour la constitution de ce troisième
15 gaz, avant introduction dans le conduit 3.

Une durée de réaction de couplage oxydant comprise entre 1 ms et 10 s est conseillée.

La réaction de pyrolyse qui se déroule dans la chambre 9 sera avantageusement conduite à des températures comprises entre 700 et 1000°C et pour des temps de séjour compris entre 1 ms et 10 s. Les alcanes introduits par le conduit 4 peuvent être préchauffés
20 préalablement à leur introduction, et/ou mélangés à de la vapeur d'eau préchauffée, pour constituer le quatrième gaz de départ.

En ce qui concerne les réactions de formation du bromure de plomb, qui ont lieu dans la chambre 10, elles seront avantageusement conduites à une température supérieure à 400°C.

Les réactions qui se déroulent dans les chambres 8, 9 et 10 peuvent être conduites à une
25 pression proche de la pression atmosphérique, mais également à des pressions plus basses, jusqu'à environ 5×10^4 Pa, ou plus élevées, jusqu'à environ 5×10^6 Pa.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

EXEMPLE 1

30 On fait barboter à la température ambiante un courant d'oxygène de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ dans du plomb tétraéthyle, de manière à atteindre la pression de vapeur saturante du plomb tétraéthyle. On mélange le gaz obtenu à un courant de méthane de $10 \text{ cm}^3/\text{s}$. Dans ces conditions, la quantité de plomb tétraéthyle mise en jeu est de 1 g environ par kg de méthane. On introduit alors le mélange ainsi constitué de méthane, d'oxygène et de plomb tétraéthyle dans un tube en

4

quartz de 8 mm de diamètre intérieur dont 35 cm sont placés dans un four à la température de 800°C.

Le mélange de gaz collecté à la sortie du four contient les produits carbonés suivants : CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, CO et CO₂.

5

EXEMPLE 2

On réalise la même expérience que dans l'exemple 1, en ajoutant aux effluents du four un débit de 1 cm³/s de néopentane et en introduisant le mélange résultant dans un tube en quartz de 8 mm de diamètre intérieur dont 35 cm sont placés dans le même four à la
10 température de 800°C.

Le mélange de gaz collecté contient, outre les produits carbonés observés dans l'exemple 1, de l'isobutène.

Le procédé selon l'invention est particulièrement destiné à la production d'oléfines à partir de gaz naturels.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'oléfines à partir de gaz naturel caractérisé en ce que
 - a) on utilise en tant que corps de départ
 - un premier gaz, contenant 20 % au moins en volume d'oxygène moléculaire,
 - 5 - un deuxième gaz, contenant au moins 1‰ en volume de plomb tétraéthyle, ou de plomb tétraméthyle, ou de leur mélange en toutes proportions,
 - un troisième gaz provenant d'une première fraction du gaz naturel enrichie en méthane, et donc substantiellement exempte des autres hydrocarbures contenus dans le gaz naturel,
 - un quatrième gaz provenant d'une deuxième fraction du gaz naturel enrichie en alcanes ayant
 - 10 au moins 2 atomes de carbone, et donc substantiellement exempte de méthane,
 - un cinquième gaz, contenant au moins 1‰ en volume de 1,2 dibromoéthane,
 - b) on mélange le premier et le deuxième gaz
 - c) on mélange le troisième gaz aux effluents de l'étape (b), de manière à induire la réaction de couplage oxydant du méthane,
 - 15 d) on mélange le quatrième gaz aux effluents de l'étape (c), de manière à induire les réactions de pyrolyse des alcanes ayant au moins deux atomes de carbone et à les transformer en oléfines,
 - e) on mélange le cinquième gaz aux effluents de l'étape (d), de manière à induire la transformation des oxydes et autres composés réfractaires du plomb en bromure de plomb,
 - 20 f) on collecte les effluents issus de l'étape (e).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on mélange dans l'étape (c) le troisième gaz avec de la vapeur d'eau.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on mélange dans l'étape (d) le quatrième gaz avec un ou plusieurs hydrocarbures saturés ne provenant pas du
 - 25 gaz naturel.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on mélange dans l'étape (d) le quatrième gaz avec de la vapeur d'eau.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité massique d'alkyle(s) de plomb contenue dans le deuxième gaz est au moins égale à
 - 30 0,01 % de la quantité massique de méthane contenue dans le troisième gaz.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité volumique d'oxygène contenue dans le premier gaz est comprise entre 1 % et 40 % de la quantité volumique de méthane contenue dans le troisième gaz.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité molaire de 1,2 dibromoéthane contenue dans le cinquième gaz est égale à la quantité molaire d'alkyle(s) de plomb contenue dans le deuxième gaz.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
5 réaction de couplage oxydant du méthane est conduite à des températures comprises entre 600 et 1200°C.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les réactions de pyrolyse des alcanes ayant au moins 2 atomes de carbone sont conduites à des températures comprises entre 700 et 1000°C.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les réactions de formation du bromure de plomb sont conduite à des températures supérieures à 400°C.

1 / 1

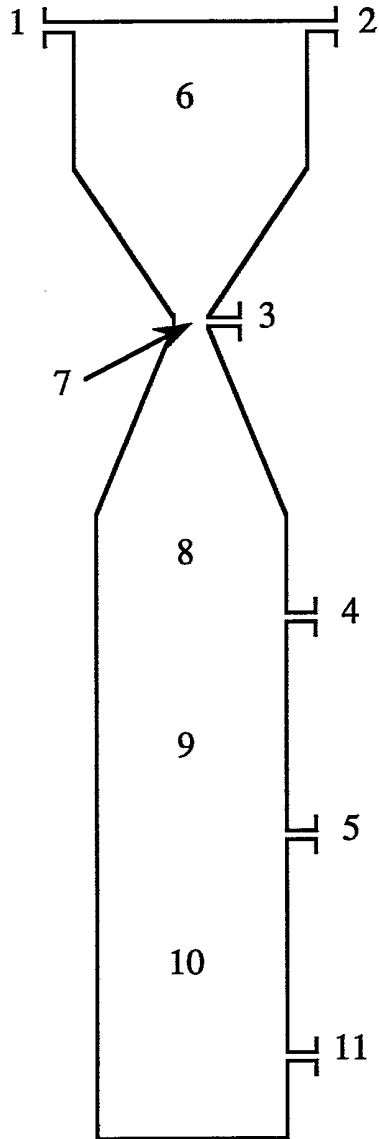


FIG . 1