



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/11/02
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/06/05
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2015/01/13
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/05/12
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/001816
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/065268
(30) Priorité/Priority: 2006/11/13 (FR0609879)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 1/04* (2006.01),
C10G 2/00 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
MARION, MARIE-CLAIRE, FR;
HUGUES, FRANCOIS, FR
(73) Propriétaires/Owners:
ENI S.P.A., IT;
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : METHODE POUR OPTIMISER LE FONCTIONNEMENT D'UNE UNITE DE SYNTHESE D'HYDROCARBURES
A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE
(54) Title: METHOD FOR OPTIMISING THE OPERATION OF A UNIT FOR THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS
FROM A SYNTHESIS GAS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une méthode pour optimiser le fonctionnement d'une section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures à partir d'une charge comprenant du gaz de synthèse, dans laquelle on opère en présence d'un catalyseur comprenant du cobalt. Cette méthode comprend les étapes suivantes : a) détermination du rapport molaire $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle, b) ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ déterminé à l'étape a) à une valeur strictement inférieure à 1, c) détermination de la nouvelle valeur du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle, et répétition des étapes a) à c) jusqu'à ce que le rapport des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ présente une valeur strictement inférieure à 1,1.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
5 juin 2008 (05.06.2008)(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/065268 A1(51) Classification internationale des brevets :
C07C 1/04 (2006.01) **C10G 2/00** (2006.01)(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 1-4, avenue de
Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/001816(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(22) Date de dépôt international :
2 novembre 2007 (02.11.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0609879 13 novembre 2006 (13.11.2006) FR(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) : **IFP**
[FR/FR]; 1-4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-
maison Cedex (FR). **ENI S.p.A** [IT/IT]; Piazzale E. Mattei,
1, I-00144 Rome (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **MARION,**
Marie-Claire [FR/FR]; 140, route de Buye, F-69390 Ver-
naison (FR). **HUGUES, François** [FR/FR]; 10, chemin du
Clos Challans, Charly, F-69390 Vernaison (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(54) Title: METHOD FOR OPTIMISING THE OPERATION OF A UNIT FOR THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS
FROM A SYNTHESIS GAS(54) Titre : METHODE POUR OPTIMISER LE FONCTIONNEMENT D'UNE UNITE DE SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES
A PARTIR DE GAZ DE SYNTHÈSE(57) Abstract: The invention relates to a method for optimising the operation of a reaction section for the synthesis of hydrocarbons from a stock containing a synthesis gas, the method being carried out in the presence of a cobalt-containing catalyst. The method includes the following steps: a) determining a theoretical molar ratio $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ in the reaction section; b) optionally adjusting the ratio $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ determined in step a) to a value strictly lower than 1; c) determining the new value of the theoretical molar ratio $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ in the reaction section; and repeating steps a) to c) until the ratio $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ between the water and hydrogen partial pressures has a value strictly lower than 1.1.(57) Abrégé : L'invention concerne une méthode pour optimiser le fonctionnement d'une section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures à partir d'une charge comprenant du gaz de synthèse, dans laquelle on opère en présence d'un catalyseur comprenant du cobalt. Cette méthode comprend les étapes suivantes : a) détermination du rapport molaire $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle, b) ajustement éventuel du rapport $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ déterminé à l'étape a) à une valeur strictement inférieure à 1, c) détermination de la nouvelle valeur du rapport $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle, et répétition des étapes a) à c) jusqu'à ce que le rapport des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_{2O}}:P_{H_2}$ présente une valeur strictement inférieure à 1,1.

WO 2008/065268 A1

METHODE POUR OPTIMISER LE FONCTIONNEMENT D'UNE UNITE DE SYNTHESE D'HYDROCARBURES A PARTIR DE GAZ DE SYNTHESE

La présente invention concerne le domaine de la synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone (CO), de l'hydrogène (H₂) et éventuellement du dioxyde de carbone (CO₂), généralement appelé gaz de synthèse.

Le procédé selon l'invention permet d'optimiser le fonctionnement d'une unité de synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse (également appelée synthèse Fischer-Tropsch), ou de rétablir un fonctionnement stable en vue de maximiser le rendement en hydrocarbures C₅+ (hydrocarbures comprenant 5 atomes de carbones ou plus).

Le procédé selon l'invention est un procédé de contrôle de la synthèse Fischer-Tropsch dans lequel on utilise le rapport des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ comme paramètre de contrôle de cette synthèse

ART ANTERIEUR

La réaction de conversion du gaz de synthèse (mélange CO-(CO₂-H₂) en hydrocarbures est connue depuis le début du vingtième siècle et est communément appelée synthèse Fischer-Tropsch. Des unités ont été opérées en Allemagne pendant la seconde guerre mondiale, puis en Afrique du Sud afin de synthétiser des carburants synthétiques. La majorité de ces unités, essentiellement dédiées à la production de carburants synthétiques, étaient ou sont encore opérées avec des catalyseurs à base de fer.

Plus récemment, un nouvel intérêt s'est manifesté envers ces synthèses, et plus particulièrement envers l'utilisation de catalyseurs comprenant du cobalt qui permettent d'orienter la réaction vers la formation d'hydrocarbures plus lourds, principalement paraffinique, essentiellement des hydrocarbures C₅+ (hydrocarbures comprenant 5 atomes de carbone ou plus par molécule), tout en minimisant la formation de méthane et d'hydrocarbures ayant entre 2 et 4 atomes de carbone par molécule (C₂-C₄). Les hydrocarbures ainsi formés peuvent être transformés dans

une unité d'hydrocraquage en aval, afin de produire majoritairement du kérosène et du gasoil. Un tel procédé est par exemple décrit dans le brevet EP-B-1 406 988. L'utilisation de catalyseur comprenant du cobalt est plus adapté pour traiter des gaz de synthèse (charge) plus riche en hydrogène, issu de la transformation de gaz naturel notamment.

De nombreuses formulations à base de cobalt ont été décrites dans l'art antérieur (voir par exemple les demandes de brevet EP-A-0 313 375 ou EP-A-1 233 011). Contrairement aux catalyseurs à base de fer qui sont actifs dans la réaction de conversion du CO en CO₂ (water gas shift reaction ou WGSR selon la terminologie anglo-saxonne): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, les catalyseurs à base de cobalt ne présentent que très peu d'activité pour cette réaction (B.H. Davis, Catalysis Today, 84, 2003, p.83).

Toutefois, dans certaines conditions, les catalyseurs comprenant du cobalt peuvent développer une activité en conversion du CO (WGSR), qui rentre alors en compétition avec la réaction de synthèse Fischer-Tropsch et pénaliser fortement cette synthèse. En effet, la réaction de conversion du CO (WGSR) consomme une partie du réactif CO en formant du CO₂ en lieu et place des hydrocarbures souhaités et elle produit simultanément un excès d'hydrogène qui modifie le rapport H₂:CO et engendre une dégradation de la sélectivité de la réaction vers les produits les plus légers. Les sélectivités en méthane et hydrocarbures C₂ à C₄ sont donc augmentées.

Le brevet US 6,534,552 B2 décrit un procédé de production d'hydrocarbures à partir de gaz naturel dans lequel le gaz naturel est converti en gaz de synthèse qui est envoyé dans une section de synthèse Fischer-Tropsch pour produire des hydrocarbures et un gaz de queue (tail gas selon la terminologie anglo-saxonne). Une section de séparation permet de séparer de l'hydrogène à partir d'une fraction de ce gaz, ledit hydrogène étant recyclé en permanence, soit à la section Fischer-Tropsch, soit à la section de production du gaz de synthèse.

Le brevet US 4,626,552 décrit une procédure de démarrage d'un réacteur Fischer-Tropsch dans lequel on maintien le rapport H₂:CO à une valeur basse en imposant

un débit d'hydrogène compris entre 15% et 90% du débit à l'état stabilisé. Puis on augmente progressivement le débit de charge gazeuse, la pression et la température et enfin on ajuste le rapport H₂:CO à la valeur optimale souhaitée par augmentation du débit d'hydrogène en entrée.

5 RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La méthode selon l'invention est une méthode pour optimiser le fonctionnement d'une unité de synthèse d'hydrocarbures à partir d'une charge comprenant du gaz de synthèse, dans laquelle on opère en présence d'un catalyseur comprenant du cobalt.

La méthode selon l'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'une charge comprenant du gaz de synthèse, opéré avec un catalyseur comprenant du cobalt. Ladite méthode comprend les étapes suivantes: la détermination du rapport molaire théorique des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ dans la section réactionnelle Fischer-Tropsch, suivi d'un ajustement éventuel de ce rapport puis de la détermination de la nouvelle valeur de ce rapport. Ces étapes sont éventuellement répétées jusqu'à ce que ledit rapport présente une valeur inférieure à 1,1, de préférence strictement inférieure à 1 et de manière très préférée strictement inférieure à 0,9, de manière encore plus préférée strictement inférieure à 0,8, voire strictement inférieure à 0,65.

Plus précisément, l'invention telle que revendiquée concerne donc une méthode pour optimiser le fonctionnement d'une section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures à partir d'une charge comprenant du gaz de synthèse incluant de l'hydrogène H₂ et du monoxyde de carbone CO, ladite section réactionnelle contenant en outre de l'eau H₂O, dans laquelle on opère en présence d'un catalyseur comprenant du cobalt, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :

a) détermination du rapport molaire $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle par le calcul suivant :

$$P_{H_2O}:P_{H_2} \text{ théorique} = C_v / (R1 - (R_{ft} * C_v))$$

$$\text{avec } C_v = (CO \text{ entrée} - CO \text{ sortie}) / CO \text{ entrée}$$

$$R1 = H_2/CO \text{ charge} = H_2 \text{ entrée} / CO \text{ entrée (mol/mol)}$$

R_{ft} = H₂/CO réaction = (H₂ entrée – H₂ sortie) / (CO entrée – CO sortie),

b) ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ déterminé à l'étape a) à une valeur strictement inférieure à 1,1 à l'aide d'un moyen sélectionné parmi les moyens suivants:

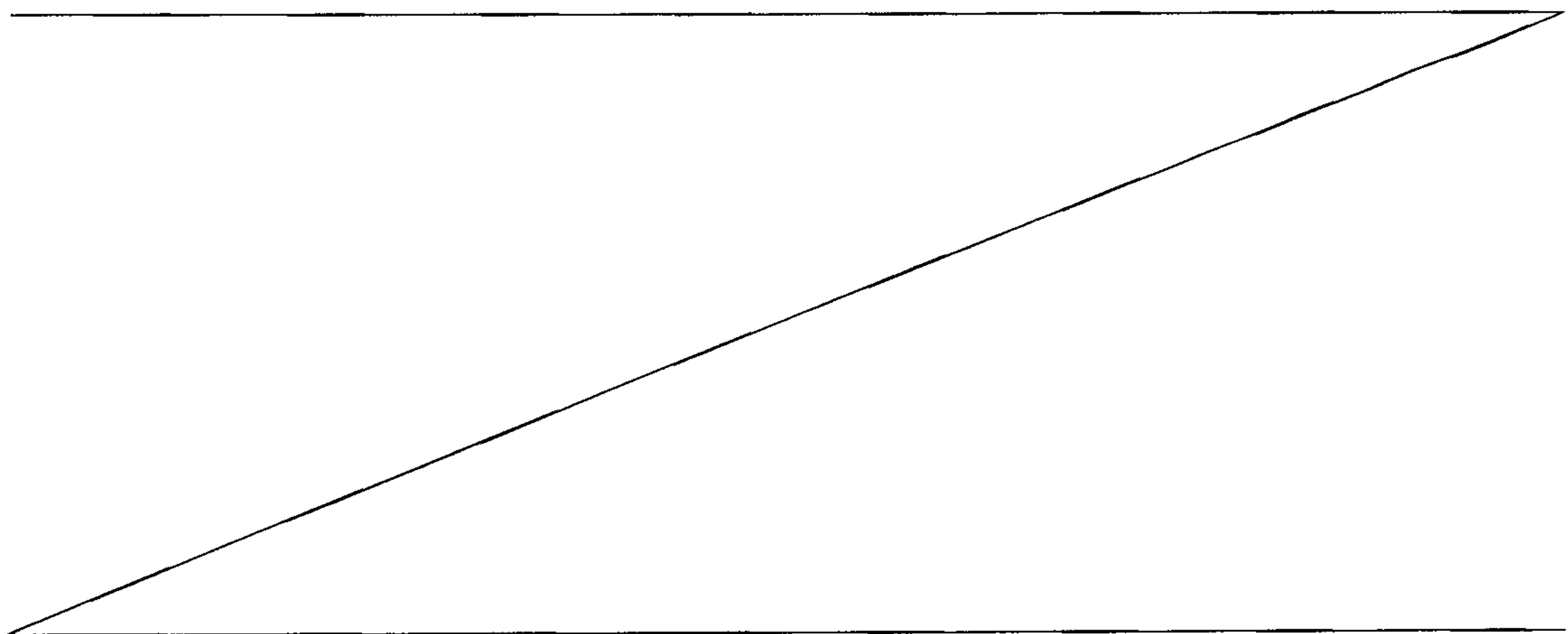
i. augmentation du débit de charge,

- 5 ii. dans le cas où la section réactionnelle ou au moins un réacteur de ladite section est équipé d'un recyclage du gaz non converti, augmentation du taux de recyclage,
- iii. élimination en continu de tout ou partie de l'eau formée par la réaction,
- iv. modification du rapport H_2/CO en entrée de la section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures ou d'au moins un réacteur de synthèse d'hydrocarbures,
- v. diminution de la température opératoire, et
- 10 vi. diminution de la pression, et
- d) détermination de la nouvelle valeur du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle.

15 Cette méthode de contrôle de la synthèse Fischer-Tropsch permet de maintenir des performances élevées, notamment en terme de rendement en produits lourds (hydrocarbures C_5+). Elle permet également de maximiser la sélectivité en hydrocarbures les plus lourds selon la réaction Fischer-Tropsch et d'éviter la dégradation de la sélectivité par le développement de la réaction de conversion du CO (en anglais WGSR).

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

- 20 La méthode selon l'invention est une méthode de contrôle et d'optimisation de la synthèse Fischer-Tropsch dans laquelle on utilise le rapport molaire des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ dans la section réactionnelle Fischer-Tropsch comme paramètre de contrôle et d'optimisation de cette synthèse.



La méthode selon l'invention permet d'améliorer l'opération de l'unité de synthèse Fischer-Tropsch en optimisant son rendement et en évitant toute dérive de sélectivité vers la réaction de conversion du CO (Water Gas Shift Reaction ou "WGS Reaction" selon la terminologie anglo-saxonne). Cette nouvelle méthode de contrôle et d'optimisation voit notamment tout son intérêt lors des phases transitoires, en particulier lors du démarrage d'une unité ou lors d'un dysfonctionnement temporaire de l'unité (par exemple, lorsqu'un incident tel que la rupture d'une partie de l'approvisionnement en charge, vient perturber le fonctionnement de la section réactionnelle).

C'est également le cas lors de modification des consignes (températures, pression, débit de gaz, etc.) en raison d'un dysfonctionnement temporaire de l'unité ou encore en raison d'une désactivation du catalyseur. A titre d'illustration, on peut citer le cas où, dans la phase de démarrage de l'unité, l'activité du catalyseur augmente lors de sa phase finale de construction, in situ sous gaz de synthèse (H. Schulz et Coll., Catalysis Today 71, 351, 2002).

L'objectif visé est la synthèse d'un mélange d'hydrocarbures comprenant majoritairement des paraffines, et majoritairement des composés à longue chaîne carbonée (hydrocarbures à plus de 5 atomes de carbone par molécule et préférentiellement ayant plus de 20 atomes de carbone par molécule), en présence d'un catalyseur comprenant du cobalt, également appelée synthèse Fischer-Tropsch. Afin d'atteindre cet objectif, il est important de minimiser au maximum les phases transitoires mentionnées précédemment pendant lesquels la conversion et ou la sélectivité de la réaction Fischer-Tropsch ne sont généralement pas optimales.

La méthode de contrôle et d'optimisation du fonctionnement d'une unité de synthèse d'hydrocarbures selon l'invention permet de maintenir des performances élevées, notamment en terme de rendement en produits lourds (hydrocarbures C5+). Plus précisément, il permet de maximiser la sélectivité en hydrocarbures les plus lourds selon la réaction Fischer-Tropsch et éviter la dégradation de la sélectivité par le développement de la réaction de conversion du CO.

Dans l'unité de synthèse Fischer-Tropsch selon l'invention, ledit catalyseur peut être mis en oeuvre en lit fixe (réacteur avec un catalyseur en lit fixe, avec un ou plusieurs lits de catalyseur dans un même réacteur) ou de préférence dans un réacteur triphasique (mise en oeuvre en "slurry" selon la terminologie anglo-saxonne) comprenant le catalyseur en suspension dans une phase liquide essentiellement inerte et la phase gazeuse réactive (gaz de synthèse).

Le gaz de synthèse utilisé dans l'étape de synthèse Fischer-Tropsch selon l'invention peut être obtenu via la transformation du gaz naturel, du charbon, ou de la biomasse par des procédés tels que le vaporeformage ou l'oxydation partielle, ou encore via la décomposition du méthanol, ou à partir de tout autre procédé connu de l'homme du métier. Toute charge comprenant au moins de l'hydrogène et du monoxyde de carbone peut donc convenir. De préférence, le gaz de synthèse utilisé dans la synthèse Fischer-Tropsch présente un rapport molaire $H_2:CO$ compris entre 1:2 et 5:1, de manière plus préférée entre 1,2:2 et 3:1 et de manière plus préférée entre 1,5:1 et 2,6:1.

La synthèse Fischer-Tropsch est généralement mise en oeuvre sous une pression comprise entre 0,1 MPa et 15 MPa, de préférence comprise entre 1 MPa et 10MPa et de manière plus préférée comprise entre 1,5 MPa et 5 MPa. La vitesse volumétrique horaire du gaz de synthèse est généralement comprise entre 100 et 20000 h^{-1} (volume de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure), de préférence entre 400 et 10000 h^{-1} .

Tout catalyseur comprenant du cobalt connu de l'homme du métier convient au procédé selon l'invention, notamment ceux mentionnés dans la partie "Art Antérieur" de cette demande. On utilise de préférence des catalyseurs comprenant du cobalt déposé sur un support sélectionné parmi les oxydes suivants: alumine, silice, zircone, oxyde de titane, oxyde de magnésium ou leurs mélanges. Différents promoteurs connus de l'homme du métier peuvent également être ajoutés, notamment ceux sélectionnés parmi les éléments suivants: rhénium, ruthénium, molybdène, tungstène, chrome. Il est également possible d'ajouter au moins un alcalin ou alcalino-terreux à ces formulations catalytiques.

Dans la méthode selon l'invention, on réalise les étapes de contrôles suivantes:

- a) Détermination du rapport molaire $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle,
- b) Ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ déterminé à l'étape a) à une valeur strictement inférieure à 1,1 grâce à des moyens détaillés par la suite,
- c) Détermination de la nouvelle valeur du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ ajusté à l'étape b) au moyen de la méthode utilisée à l'étape a),
- puis éventuellement, si cela est nécessaire, l'étape d) suivante, après l'étape c):
- d) Répétition des étapes a) à c) jusqu'à ce que le rapport des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ présente une valeur strictement inférieure à 1,1.

La détermination du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ selon l'étape a) peut être réalisée à l'aide de tout moyen connu de l'homme du métier. La section réactionnelle peut être constitué par un seul ou plusieurs réacteurs. L'étape a) est de préférence réalisée en utilisant un moyen sélectionné parmi les moyens détaillés ci-après.

Un moyen préféré consiste à mesurer la quantité de monoxyde de carbone dans l'effluent gazeux et estimer le rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique à partir du taux de conversion du monoxyde de carbone dans l'ensemble de la section réactionnelle comprenant un ou plusieurs réacteurs, du rapport $H_2:CO$ dans la charge et du rapport $H_2:CO$ pour le gaz consommé par la réaction (également nommé rapport d'usage).

Le taux de conversion du monoxyde de carbone (Cv) est défini à partir des mesures du monoxyde de carbone qui entre dans la section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures (CO entrée) et du monoxyde de carbone qui sort de ladite section réactionnelle (CO sortie). Ces mesures sont réalisées généralement par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un détecteur catharométrique. De la même façon, on mesure l'hydrogène avec une colonne et un détecteur spécifiques dans les flux gazeux entrant et sortant de la section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures afin de calculer les divers rapports H_2/CO .

On définit donc le taux de conversion du monoxyde de carbone (Cv), le ratio (ou rapport H_2/CO) de la charge (R1) et le ratio (ou rapport H_2/CO) d'usage (Rft) de la manière suivante :

$$C_v = (\text{CO entrée} - \text{CO sortie}) / \text{CO entrée}$$

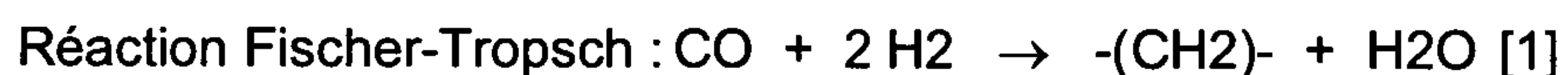
$$R_1 = \text{H}_2/\text{CO charge} = \text{H}_2 \text{ entrée} / \text{CO entrée (mol/mol)}$$

$$R_{ft} = \text{H}_2/\text{CO réaction} = (\text{H}_2 \text{ entrée} - \text{H}_2 \text{ sortie}) / (\text{CO entrée} - \text{CO sortie})$$

On peut alors estimer le rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2}$ théorique dans la section réactionnelle par le calcul suivant :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2} \text{ théorique} = C_v / (R_1 - (R_{ft} * C_v))$$

Le ratio d'usage R_{ft} qualifie d'une certaine façon la sélectivité intrinsèque du catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch. Il est généralement déterminé au préalable dans des conditions normales de synthèse Fischer-Tropsch, c'est à dire lorsque la réaction de Shift (WGSR) est minoritaire et pratiquement négligeable. Par défaut, il peut être pris égale à 2.0, selon la stoechiométrie de la réaction générale de synthèse Fischer-Tropsch [1] rappelée ci-dessous, sachant qu'alors l'estimation du rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2}$ théorique sera conservateur (c'est-à-dire légèrement sous-estimé).



L'étape b) d'ajustement éventuel du rapport $P_{\text{H}_2\text{O}}:P_{\text{H}_2}$ déterminé à l'étape a) à une valeur strictement inférieure à 1 peut être effectuée en utilisant un moyen sélectionné parmi les moyens suivants:

- i. Augmentation du débit de charge,
- ii. Dans le cas où la section réactionnelle ou le réacteur est équipé d'un recyclage du gaz non converti, augmentation du taux de recyclage,
- iii. Élimination en continu de tout ou partie de l'eau formée par la réaction,
- iv. Modification du rapport H_2/CO en entrée de la section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbure ou d'au moins un réacteur de ladite section lorsqu'il y en a plusieurs,
- v. Diminution de la température opératoire,
- vi. Diminution de la pression.

De manière plus détaillée, cet ajustement peut être effectué en utilisant l'un des moyens suivants:

- 5 i. L'augmentation du débit de charge fraîche (gaz de synthèse) est un des moyens préférés. Il permet de réduire le temps de contact de la charge avec le catalyseur, donc de réduire le taux de conversion de CO par passe et par conséquent de réduire le rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$. En outre, cette action présente l'avantage d'augmenter la productivité de l'unité sans dégrader la sélectivité intrinsèque de la réaction Fischer-Tropsch.
- 10 ii. L'augmentation du taux de recyclage du gaz non converti, dans le cas où la section réactionnelle ou au moins un réacteur de ladite section est équipée d'un recyclage interne, compte parmi les moyens d'action préférés. Il engendre la diminution du taux de conversion par passe et par conséquent la diminution du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ dans la section réactionnelle.
- 15 iii. Une autre méthode consiste à éliminer en continu l'eau formée par la réaction au moyen d'un dispositif de séparation implanté dans au moins un réacteur de synthèse Fischer-Tropsch ou dans une boucle de recyclage. Une telle séparation peut par exemple être réalisée au moyen d'un ballon permettant de séparer la phase aqueuse et la phase organique dans une boucle de recyclage ou au moyen d'une membrane implantée dans cette boucle ou
- 20 dans au moins un réacteur de synthèse.
- iv. Modification du rapport H_2/CO en entrée de la section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures ou d'au moins un réacteur de synthèse d'hydrocarbures:
- 25 a) Cette modification peut être obtenue en modifiant les conditions opératoire de la section de production de gaz de synthèse située en amont de la section réactionnelle Fischer-Tropsch et donc le rapport H_2/CO en sortie de cette section gaz de synthèse.
- 30 b) L'apport de monoxyde de CO supplémentaire à l'entrée de la section réactionnelle de synthèse ou d'au moins un réacteur conduit à diminuer le rapport H_2/CO de la charge et à augmenter le débit total de la charge. Globalement les conditions cinétiques de la synthèse FT sont alors moins favorable et cela engendre une diminution du paramètre $P_{H_2O}:P_{H_2}$. Toutefois,

cette option n'est généralement pas l'option très préférée car elle est difficile à mettre en oeuvre industriellement. La disponibilité de quantités de CO supplémentaires nécessite en effet une action sur l'unité de production de gaz de synthèse avec modification du rapport H₂/CO en sortie de cette unité.

5

c) L'apport d'hydrogène (H₂) supplémentaire à l'entrée de la section réactionnelle de synthèse ou d'au moins un réacteur est généralement plus facile à mettre en oeuvre industriellement en utilisant un flux supplémentaire d'hydrogène disponible sur le site. Cet apport conduit à l'augmentation du rapport H₂/CO dans la charge de l'étape réactionnelle Fischer-Tropsch. Cet excès supplémentaire d'hydrogène engendre une diminution du paramètre $P_{H_2O}:P_{H_2}$. Toutefois, cette option présente l'inconvénient de modifier la sélectivité intrinsèque de la réaction FT du fait l'excès supplémentaire d'hydrogène dans la charge. Cette modification conduit à la formation plus importante de produits légers et notamment d'hydrocarbures C₂-C₄ et de méthane indésirable. Ce moyen n'est donc pas un moyen préféré selon l'invention.

10

15

20

25

30

d) Cette modification peut-être également parfois être obtenue en modifiant les conditions de recyclage interne tel que détaillé précédemment en ii.

v. La diminution de la température conduit à un ralentissement de la cinétique de la réaction selon la loi d'Arrhenius. Par conséquent, la diminution de la température provoque une diminution du taux de conversion de CO et donc une diminution du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$. Cette action présente l'inconvénient de réduire également la productivité du procédé.

vi. La diminution de pression aura également un impact sur la cinétique de la réaction et conduit à une diminution du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ par diminution du niveau de conversion. Toutefois, ce moyen présente un impact négatif sur la production du procédé.

Le choix de l'un de ces moyens dépend essentiellement des moyens disponibles sur l'unité industrielle et des conditions opératoires au moment du choix.

Les moyens très préférés utilisés à l'étape b) d'ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ sont en général les suivants:

- 5
- I. Augmentation du débit de charge,
 - II. Dans le cas où la section réactionnelle ou au moins un réacteur de ladite section est équipé d'un recyclage du gaz non converti, augmentation du taux de recyclage,
 - 10 III. Élimination en continu de tout ou partie de l'eau formée par la réaction.

Dans certains cas, notamment après un incident sur une unité tel que par exemple une baisse inopinée de la température opératoires, d'autres moyens sont préférentiellement utilisés à l'étape b) d'ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$, ce sont alors les moyens suivants:

- 15
- Diminution de la température opératoire (cas v)
 - Modification du rapport H_2/CO en entrée de la section réactionnelle de synthèse Fischer-Tropsch (cas iv)

20 Dans de tels cas, ces moyens sont en effet généralement plus faciles à mettre en oeuvre

25 Lorsque le rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ a été ajusté à l'étape b), sa nouvelle valeur théorique est à nouveau déterminée (étape c) afin de contrôler qu'elle est strictement inférieure à 1,1, de préférence strictement inférieure à 1,0 et de manière très préférée strictement inférieure à 0,9, de manière encore plus préférée strictement inférieure à 0,8, voire strictement inférieure à 0,65.

30 Si tel n'est pas le cas les étapes a à c sont répétées (étape d) jusqu'à ce que soit respecté le critère $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique strictement inférieure à 1,1, de préférence strictement inférieure à 1,0 et de manière très préférée strictement inférieure à 0,9, de manière encore plus préférée strictement inférieure à 0,8, voire strictement inférieure à 0,65.

En résumé, l'invention concerne une méthode pour optimiser le fonctionnement d'une section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures à partir d'une charge comprenant du gaz de synthèse, dans laquelle on opère en présence d'un catalyseur comprenant du cobalt, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) Détermination du rapport molaire $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle,
- b) Ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ déterminé à l'étape a) à une valeur strictement inférieure à 1,1 à l'aide d'un moyen sélectionné parmi les moyens suivants:
 - i. Augmentation du débit de charge,
 - 10 ii. Dans le cas où la section réactionnelle ou au moins un réacteur de ladite section est équipé d'un recyclage du gaz non converti, augmentation du taux de recyclage,
 - iii. Élimination en continu de tout ou partie de l'eau formée par la réaction,
 - iv. Modification du rapport H_2/CO en entrée de la section réactionnelle de
 - 15 synthèse d'hydrocarbures ou d'au moins un réacteur de synthèse d'hydrocarbures,
 - v. Diminution de la température opératoire,
 - vi. Diminution de la pression,
- c) Détermination de la nouvelle valeur du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section
 - 20 réactionnelle,
 - puis éventuellement, lorsque cela est nécessaire, l'étape d) suivante, après l'étape c):
 - d) Répétition des étapes a) à c) jusqu'à ce que le rapport des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ présente une valeur strictement inférieure à 1,1.
- 25 Ladite section réactionnelle peut comprendre comprenant un ou plusieurs réacteurs de synthèse d'hydrocarbures.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

30 **Exemple 1:**

La réaction de synthèse Fischer-Tropsch est opérée dans un dispositif comprenant un réacteur triphasique parfaitement agité de type autoclave (CSTR selon les abréviations anglo-saxonnes). Ce réacteur peut être maintenu en pression et en

température et opéré en continu. Le réacteur est alimenté par un gaz de synthèse présentant un rapport H₂/CO qui peut être ajusté entre 1,5 et 2,5.

Le débit de charge (gaz de synthèse) est contrôlé et peut être également ajusté pour augmenter ou diminuer le temps de réaction. La synthèse Fischer-Tropsch est effectué à 230 °C, 2 MPa, en présence de 35 g d'un catalyseur contenant 13%poids de cobalt déposé sur un support alumine ayant une surface spécifique d'environ 150 m²/g et de structure gamma cubique. Les performances catalytiques sont évaluées par bilan matière à partir de l'analyse et de la mesure des divers flux sortants du réacteur. Les compositions des divers flux sortants (effluents gaz, produit liquide hydrocarboné et produit aqueux) sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

Plusieurs expériences sont réalisées dans différentes conditions d'alimentation en gaz de synthèse variables :

- | | | |
|----|----------|--|
| 15 | cas 1 : | 80 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,0 |
| | cas 2 : | 70 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,0 |
| | cas 3 : | 60 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,0 |
| | cas 4 : | 40 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,0 |
| | cas 5 : | 100 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,5 |
| 20 | cas 6 : | 88 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,5 |
| | cas 7 : | 75 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,5 |
| | cas 8 : | 70 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,5 |
| | cas 9 : | 64 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 2,5 |
| | Cas 10 : | 78 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 1,5 |
| 25 | Cas 11 : | 66 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 1,5 |
| | Cas 12:: | 56 NI/h de gaz de synthèse avec rapport H ₂ /CO égal à 1,5 |

Les résultats obtenus après 50 heures de test sont présentés dans le tableau 1 suivant:

Tableau 1:

Cas	R1 H2/CO charge	Cv Conv. CO(%)	Rft H2/CO réaction	P _{H2O} :P _{H2} théorique	Sélect. CO2 (% C)	Sélect. CH4 (% C)	Sélect. C5+ (% C)	Prod. en C5+ (kg/kg.h)
1	2,0	57,3	2,10	0,72	0,8	7,0	83,8	0,220
2	2,0	62,7	2,10	0,92	0,9	7,1	82,6	0,211
3	2,0	68,7	2,10	1,23	1,8	8,5	78,2	0,198
4	2,0	80,9	2,10	2,69	6,2	17,9	59,8	0,155
5	2,5	62,2	2,15	0,53	0,4	9,1	78,4	0,256
6	2,5	69,1	2,15	0,68	0,7	10,0	78,0	0,250
7	2,5	78,0	2,15	0,95	0,9	12,1	74,1	0,241
8	2,5	81,5	2,15	1,09	1,6	13,5	69,5	0,235
9	2,5	86,0	2,15	1,32	4,1	19,5	55,3	0,226
10	1,5	42,2	2,06	0,67	0,5	4,5	90,2	0,226
11	1,5	47,1	2,06	0,89	0,8	5,0	88,7	0,190
12	1,5	51,6	2,06	1,18	1,6	7,3	83,1	0,179

5 Sélectivités en % carbone (CO2,CH4,C5+):
100 x (nombre de moles de carbone sous forme de CO2 ou CH4 ou C5+) / nombre
total de moles de carbone transformées en produits

10 Productivité en C5+ (kg/kg.h):
kilogrammes d'hydrocarbures C5+ formés par heure et par kilogramme de catalyseur
utilisé.

15 Les résultats du tableau 1 montrent que pour des rapports H2:CO allant de 1,5 à 2,5
on note une augmentation importante de la sélectivité en CO2 et en méthane lorsque
le rapport P_{H2O}:P_{H2} théorique présente une valeur supérieure à 1, ce qui a un impact
global très néfaste sur la sélectivité en hydrocarbures C5+, les produits recherchés
dans cette synthèse. En dessous de P_{H2O}:P_{H2} = 1, l'influence d'une augmentation de
ce rapport reste beaucoup plus faible.

20 Exemple 2: Exemple de réajustement du rapport après une modification de
consigne.
Le cas n°2 de l'exemple 1 est considéré comme base de départ (débit de charge de
70 NI/h. Les performances obtenues après 50 heures de test sont celles indiquées
dans le tableau 1.

25 La température de la section réactionnelle Fischer-Tropsch est augmentée de 5°C (
T= 235°C et 2 MPa) sans changer le débit de charge (gaz de synthèse au débit de 70

NI/h). Ceci engendre une modification du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ qui devient supérieur à 1 et une augmentation des sélectivités en méthane et en dioxyde de carbone (CO₂). Ces conditions sont résumés dans le cas 13 du tableau 2.

- 5 Les conditions opératoires sont maintenues constantes (T= 235°C et 2 MPa), mais le rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ est ajusté par le biais d'une augmentation du débit de charge qui passe à 100 NI/h (cas 14). Ceci permet de retrouver un rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique <1 avec des sélectivités en CO₂ et en méthane plus faibles, et une sélectivité en hydrocarbures C₅+ (hydrocarbures ayant un nombre de carbone supérieur ou égal à
- 10 5) plus élevée.

Tableau 2:

Cas	R1 H ₂ :CO charge	Cv Conv. CO (%)	$P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique	Sélect. CO ₂ (% C)	Sélect. CH ₄ (% C)	Sélect. C ₅ + (% C)	Prod. en C ₅ + (kg/kg.h)
2	2,0	62,7	0,92	0,9	7,1	82,6	0,211
13	2,0	73,2	1,58	2,1	10,2	76,1	0,246
14	2,0	59,6	0,80	0,9	7,5	80,0	0,286

- 15 Dans le cas n° 13, même si la productivité en hydrocarbures C₅+ augmente légèrement, une perte de carbone est enregistrée dans la mesure l'augmentation de la conversion s'effectue avec une augmentation des sélectivités en méthane et en CO₂. Une fraction beaucoup plus important du carbone présent dans la charge est donc transformée en méthane et en dioxyde de carbone, produits indésirables. Par
- 20 contre, le retour à un rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique inférieur à 1 permet d'obtenir à nouveau une productivité élevée avec une faible sélectivité en CH₄ et CO₂, donc de minimiser les pertes en carbone.

REVENDEICATIONS

1. Méthode pour optimiser le fonctionnement d'une section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures à partir d'une charge comprenant du gaz de synthèse incluant de l'hydrogène H_2 et du monoxyde de carbone CO, ladite section réactionnelle contenant en outre de l'eau H_2O , dans laquelle on opère en présence d'un catalyseur comprenant du cobalt, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :
 - a) détermination du rapport molaire $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle par le calcul suivant :

$$P_{H_2O}:P_{H_2} \text{ théorique} = C_v / (R1 - (R_{ft} * C_v))$$
 avec $C_v = (CO \text{ entrée} - CO \text{ sortie}) / CO \text{ entrée}$
 $R1 = H_2/CO \text{ charge} = H_2 \text{ entrée} / CO \text{ entrée (mol/mol)}$
 $R_{ft} = H_2/CO \text{ réaction} = (H_2 \text{ entrée} - H_2 \text{ sortie}) / (CO \text{ entrée} - CO \text{ sortie}),$
 - b) ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ déterminé à l'étape a) à une valeur strictement inférieure à 1,1 à l'aide d'un moyen sélectionné parmi les moyens suivants:
 - i. augmentation du débit de charge,
 - ii. dans le cas où la section réactionnelle ou au moins un réacteur de ladite section est équipé d'un recyclage du gaz non converti, augmentation du taux de recyclage,
 - iii. élimination en continu de tout ou partie de l'eau formée par la réaction,
 - iv. modification du rapport H_2/CO en entrée de la section réactionnelle de synthèse d'hydrocarbures ou d'au moins un réacteur de synthèse d'hydrocarbures,
 - v. diminution de la température opératoire, et
 - vi. diminution de la pression, et
 - c) détermination de la nouvelle valeur du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ théorique dans la section réactionnelle.
2. Méthode selon la revendication 1 dans laquelle l'ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ (étape b) est effectué à l'aide d'un moyen sélectionné parmi les moyens suivants:
 - i. augmentation du débit de charge,

- ii. dans le cas où le réacteur est équipé d'un recyclage du gaz non converti, augmentation du taux de recyclage, et
 - iii. élimination en continu de tout ou partie de l'eau formée par la réaction.
- 5 3. Méthode selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la détermination du rapport molaire $P_{H_2O}:P_{H_2}$ (étapes a et c) est effectuée à l'aide d'un moyen sélectionné parmi les moyens suivants:
 - i. analyse du flux gazeux en sortie de ladite section réactionnelle, et
 - ii. mesure de la quantité de monoxyde de carbone dans l'effluent gazeux et
 - 10 estimation du rapport à partir du taux de conversion du monoxyde de carbone et du rapport $H_2:CO$ dans la charge.
- 4 . Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la détermination du rapport molaire $P_{H_2O}:P_{H_2}$ (étapes a et c) est effectuée à l'aide de la
 - 15 mesure de la quantité de monoxyde de carbone dans l'effluent gazeux et estimation du rapport à partir du taux de conversion du monoxyde de carbone et du rapport $H_2:CO$ dans la charge, et l'ajustement éventuel du rapport $P_{H_2O}:P_{H_2}$ (étape b) est effectué à l'aide d'un moyen sélectionné parmi les moyens suivants:
 - i. augmentation du débit de charge, et
 - 20 ii. dans le cas où le réacteur est équipé d'un recyclage du gaz non converti, augmentation du taux de recyclage.
- 5. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle la synthèse d'hydrocarbures est mise en oeuvre dans au moins un réacteur avec un catalyseur
- 25 en lit fixe.
- 6. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle la synthèse d'hydrocarbures est mise en oeuvre dans au moins un réacteur triphasique, comprenant le catalyseur en suspension dans une phase liquide essentiellement
- 30 inerte et la phase gazeuse réactive.
- 7. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle le gaz de synthèse présente un rapport molaire $H_2:CO$ compris entre 1:2 et 5:1 et la synthèse est mise en oeuvre sous une pression comprise entre 0,1 MPa et 15 MPa, avec une
- 35 vitesse volumétrique horaire du gaz de synthèse comprise entre 100 et 20000 h^{-1} .

8. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle le gaz de synthèse présente un rapport molaire $H_2:CO$ compris entre 1,5:1 et 2,6:1 et la synthèse est mise en oeuvre sous une pression comprise entre 1,5 MPa et 5 MPa, avec une vitesse volumétrique horaire du gaz de synthèse est comprise entre 400 et 10000 h^{-1} .
9. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle à l'issue de l'étape c) le rapport des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ présente une valeur strictement inférieure à 1.
10. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle à l'issue de l'étape c) le rapport des pressions partielles d'eau et d'hydrogène $P_{H_2O}:P_{H_2}$ présente une valeur strictement inférieure à 0,65.