

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.05.91.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 27.11.92 Bulletin 92/48.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

72 Inventeur(s) : Alario Fabio, Cameron Charles et  
Martino Germain.

73 Titulaire(s) :

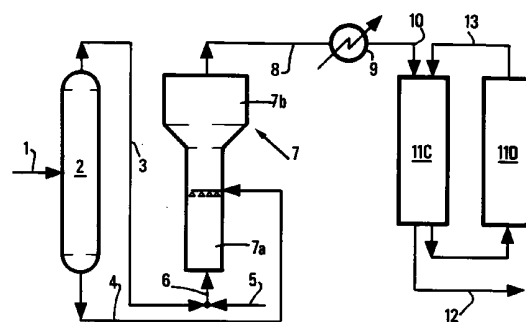
74 Mandataire :

54 Procédé de production d'hydrocarbures liquides à partir du gaz naturel, en présence d'un catalyseur de type galloaluminosilicate.

57 L'invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures liquides à partir du gaz naturel caractérisé en ce que: a) on sépare en (2) le gaz naturel en, au moins deux fractions, une première fraction du gaz enrichie en méthane et une deuxième

fraction enrichie en alcanes  $C_2^+$ , b) on oxyde en (7a) sélectivement le méthane par l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur de couplage oxydant du méthane,

c) on mélange, au moins en partie, la fraction enrichie en alcanes  $C_2^+$  à l'effluent de l'étape d'oxydation sélective quand au moins 80 % de l'oxygène moléculaire introduit à l'étape (b) ont déjà été consommés dans l'étape (b), d) on pyrolyse en (7b) le mélange résultant de l'étape (c), e) après avoir amené la température du mélange de l'étape (d) à une température comprise entre 300 °C et 750 °C et plus particulièrement entre 430 °C et 600 °C, on transforme en (11 d) et /ou (11 c), au moins en partie, les oléfines en aromatiques en présence d'un catalyseur de type galloaluminosilicate.



FR 2 676 746 - A1



- 1 -

La présente invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures liquides à partir du gaz naturel. Plus spécifiquement cette invention concerne la transformation du gaz naturel, dont le constituant majeur est le méthane, en produits liquides plus facilement transportables. Encore plus spécifiquement, cette invention concerne un procédé caractérisé en ce que :

- (a) on sépare le gaz naturel en, au moins deux fractions, une première fraction du gaz enrichie en méthane et une deuxième fraction enrichie en alcanes  $C_2^+$  (éthane, propane et alcanes supérieurs),
- (b) on oxyde sélectivement au moins une partie du méthane par de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur de couplage oxydant du méthane,
- (c) on mélange, au moins en partie, la fraction enrichie en alcanes  $C_2^+$  à l'effluent de l'étape d'oxydation sélective quand au moins 80 % de l'oxygène moléculaire ont déjà été consommés dans l'étape (b),
- (d) on pyrolyse le mélange résultant de l'étape (c),
- (e) après avoir amené la température du mélange de l'étape (d) à une température comprise entre  $300^{\circ}C$  et  $750^{\circ}C$  et plus particulièrement entre  $480^{\circ}C$  et  $600^{\circ}C$ , on transforme, en partie au moins, les oléfines, et éventuellement en partie des  $C_2^+$  alcanes, en aromatiques en présence d'un catalyseur de type galloaluminosilicate, dont la composition sera indiquée plus loin.

Les principes de base du procédé d'oxy-pyrolyse du gaz naturel, qui combine l'oxydation sélective du méthane et la pyrolyse des alcanes  $C_2^+$  formés et ajoutés à l'effluent d'oxydation, sont décrits dans trois brevets français (2 629 451, 2 636 627 et 2 641 531) et dans un article (Appl. Catal., vol. 58 (1990) 269).

- 2 -

Dans une première étape, étape (a), de ce procédé, le gaz naturel est séparé en au moins deux fractions, la première étant du méthane appauvri en alcanes  $C_2^+$  (éthane, propane et alcanes supérieurs) et la deuxième fraction étant composée des alcanes supérieurs  $C_2^+$  appauvris en méthane. Une partie au moins  
5 de la première fraction est ensuite mélangée avec de l'oxygène (pur ou enrichi) jusqu'à 0,4 mol d'oxygène moléculaire par mole de carbone. Le mélange peut contenir avantageusement des quantités importantes de vapeur d'eau. La quantité molaire de vapeur d'eau par rapport au méthane peut être entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 2, de préférence encore entre 0 et 1 et plus particulièrement  
10 entre 0,05 et 0,50. La vapeur d'eau permet la manipulation des mélanges oxygène/hydrocarbures avec un degré de sécurité plus important et permet l'augmentation simultanée de la sélectivité en produits de couplage et de la conversion du méthane dans l'étape d'oxydation sélective du méthane.

La deuxième étape du procédé, étape (b), consiste à consommer l'oxygène  
15 moléculaire par une réaction d'oxydation catalytique sélective à des températures au moins supérieures à 650°C, de préférence supérieures à 750°C et de préférence encore supérieures à 800°C. Généralement la pression est entre 1 et 15 bars, préférentiellement entre 1 et 10 bars et plus particulièrement entre 1 et 4 bars. Cette réaction, généralement appelée couplage oxydant du méthane, est effectuée en présence d'un catalyseur stable à haute température. Les catalyseurs  
20 stables à haute température sont généralement ceux qui contiennent au moins un oxyde réfractaire tel que la magnésie, l'oxyde de calcium, l'oxyde de strontium et les autres oxydes trouvés dans le tableau 3 de l'article paru dans Appl. Catal., vol. 67 (1990) 47. Les catalyseurs d'un intérêt particulier pour  
25 le couplage oxydant du méthane sont, entre autres, ceux décrits dans le brevet français (2 629 451), et dans les articles parus dans Appl. Catal., vol. 67 (1990)

47 et Chem. Soc. Rev., vol. 18 (1989) 251.

L'étape d'oxydation sélective peut être effectuée dans un réacteur à lit fixe, un réacteur à lit mobile ou un réacteur à lit transporté. L'utilisation d'un réacteur à lit fixe est particulièrement avantageuse dans le cas où le catalyseur n'a pas  
5 de bonnes propriétés de résistance mécanique et pour des conversions par passe du méthane relativement faibles, par exemple inférieures à 20 %. Les réacteurs à lit mobile, tels que ceux à lit bouillonnant ou à lit transporté, sont très intéressants à mettre en oeuvre quand la conversion par passe est, par exemple,  
10 de la température par échange thermique entre la charge, le catalyseur et les effluents.

Quel que soit le réacteur utilisé pour l'étape d'oxydation sélective du méthane, cette étape d'oxydation sélective est fortement exothermique. Donc, il est très important d'abaisser la température de l'effluent pour limiter la forma-  
15 tion d'acétylène et de coke qui peuvent être formés aux temps de contact élevés à température élevée. Pour cette raison, il est souvent avantageux d'injecter, dans cet effluent chaud, au moins une partie de la deuxième fraction, composée d'alcane supérieurs  $C_2^+$  appauvris en méthane, provenant de la première étape. Les hydrocarbures  $C_2^+$ , généralement paraffiniques, servent à abaisser  
20 la température en effectuant une trempe thermochimique, autrement dit : ils absorbent la chaleur dégagée par l'étape d'oxydation et sont transformés en oléfines et en hydrogène.

La troisième étape, étape (c), consiste à additionner au moins en partie les

paraffines  $C_2^+$  obtenues à l'étape (a) dans l'effluent d'oxydation sélective du méthane quand au moins 80 %, et de préférence au moins 95 %, de l'oxygène moléculaire introduit à l'étape (b) ont déjà été consommés dans la deuxième étape. Il y a trois avantages pour ce mode opératoire :

- 5 (a) il n'est pas nécessaire d'opérer, dans l'étape (b) d'oxydation sélective du méthane, en présence des hydrocarbures  $C_2^+$  plus oxydables que le méthane ;
- (b) l'addition des hydrocarbures  $C_2^+$  de l'effluent d'oxydation sélective du méthane, après qu'au moins 80 % et de préférence au moins 95  
10 % de l'oxygène moléculaire introduit à l'étape (b) aient déjà été consommés, permet l'utilisation de la majorité de l'oxygène moléculaire pour l'activation du méthane et non pas pour la deshydrogénation des alcanes  $C_2^+$  ;
- (c) l'addition des hydrocarbures  $C_2^+$  dans l'effluent de l'oxydation sélective  
15 du méthane, après qu'au moins 80 % et de préférence au moins 95 % de l'oxygène moléculaire introduit à l'étape (b) aient déjà été consommés, permet la transformation par absorption de chaleur des alcanes  $C_2^+$  en oléfines et en hydrogène, ce dernier pouvant être utilisé pour la récupération de carbone, par exemple en hydrogénant le CO  
20 en méthane.

La quatrième étape, étape (d), consiste à maintenir la température des effluents combinés pendant un temps suffisamment long pour permettre de préférence l'obtention d'un rapport molaire éthylène/éthane d'au moins 1,2 et de préférence supérieur à 1,4. Au cours de cette étape, la température est adiabatiquement  
25 (avec apport de calories) maintenue entre généralement 800°C et 950°C, de préférence entre 850°C et 900°C, le temps de séjour étant compris généralement

entre 50 millisecondes et 10 secondes, de préférence entre 100 millisecondes et 2 secondes.

Selon une méthode de production d'hydrocarbures liquides à partir du gaz naturel, qui ne fait pas partie de cette invention, les effluents gazeux sortant de la quatrième étape, étape (d), sont amenés à une température inférieure à 100°C, comprimés et introduits dans le système de séparation. Le gaz comprimé est ensuite débarrassé de l'eau et du CO<sub>2</sub> avant la réalisation d'une séparation des hydrocarbures supérieurs (C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>=, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>= et hydrocarbures supérieurs) et des gaz légers (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Les hydrocarbures supérieurs sont ensuite :

- 10        1. séparés pour produire des oléfines, (éthylène, propylène et oléfines supérieures) et des alcanes recyclables,
2. oligomérisés et/ou aromatisés pour l'obtention des hydrocarbures liquides et des alcanes recyclables, ou
3. dimérisés pour produire des oléfines C<sub>4</sub><sup>+</sup> liquides et des alcanes recyclables.

15        Selon la méthode de la présente invention, l'effluent provenant de l'oxyprolyse, à l'état gazeux et contenant des gaz parmi lesquels des hydrocarbures tels que l'éthylène, l'éthane et le propylène, est avantageusement traité sur un catalyseur d'aromatisation. Il est en effet d'un grand intérêt de valoriser ces hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en produits liquides, grands intermédiaires pétrochimiques par exemple.

20        Lesdits effluents de l'étape (d), qui sont ensuite utilisés pour la charge de l'étape (e), sont constitués :

1. d'au moins 40 % et au plus 95 % en poids de l'ensemble méthane plus eau,

- 6 -

2. d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 %, et de préférence encore au moins 15 % en poids de composés hydrocarbures non-paraffiniques,
3. moins de 1 %, de préférence moins de 0,5 %, et de préférence encore moins de 0,1 % en poids d'oxygène moléculaire, et
- 5 4. d'autres composés (en quantités variables dépendant de la charge initiale de l'étape (a) et des conditions de fonctionnement des étapes (a) à (d)), tels que :  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2$  et les alcanes  $C_2^+$ .

La cinquième étape, étape (e), consiste, donc, à amener les effluents de l'étape (d) à une température comprise entre  $300^{\circ}C$  et  $750^{\circ}C$ , et plus particulièrement  
10 entre  $480^{\circ}C$  et  $600^{\circ}C$ , puis l'effluent est mis en contact avec un catalyseur d'aromatisation de type galloaluminosilicate qui permet la transformation, en partie au moins, des oléfines en hydrocarbures liquides. La transformation de ces oléfines et éventuellement, en partie au moins, des alcanes  $C_2^+$  en hydrocarbures liquides peut avoir des conséquences importantes sur les dimensions du  
15 système de séparation. De plus, le groupement d'une unité chaude, telle que l'unité d'aromatisation, avec d'autres unités chaudes avant les étapes froides de séparation, a des conséquences positives sur l'investissement nécessaire pour l'ensemble opérationnel de valorisation du gaz naturel.

L'invention possède deux avantages importants. La transformation au moins  
20 en partie des oléfines et éventuellement des alcanes  $C_2^+$  en aromatiques avant d'entrer dans le système de séparation permet :

1. la réduction des dimensions du système de séparation et
2. la réduction des utilités demandées grâce au regroupement d'une unité

- 7 -

chaude (aromatisation) avec d'autres unités chaudes (oxydation, pyrolyse).

Les exemples suivants non limitatifs illustrent différents modes de réalisation qui peuvent être employés pour obtenir des hydrocarbures liquides à partir du gaz naturel selon l'invention. Ces exemples sont illustrés par les figures 1 et 2.

Une mise en oeuvre préférée de la présente invention consiste à utiliser un réacteur à lit bouillonnant pour les étapes d'oxydation sélective et de pyrolyse (oxy-pyrolyse) et un réacteur de type lit mobile pour l'aromatisation. Dans cette mise en oeuvre, le gaz enrichi en méthane (3) provenant de la séparation du gaz naturel (1) dans le séparateur (2) est mélangé à de l'oxygène moléculaire (5). Dans le cas où il est avantageux d'ajouter la vapeur d'eau dans la charge, celle-ci est généralement ajoutée au méthane ou à l'oxygène, ou au méthane et à l'oxygène avant de mélanger le méthane à l'oxygène. Il est très important de contrôler la température du mélange gazeux avant qu'il entre dans le réacteur. Pour ceci, on peut chauffer indépendamment les gaz contenant le méthane (3) et l'oxygène (5) ou l'ensemble des gaz (6). Les gaz préchauffés à une température généralement inférieure à 750°C et de préférence inférieure à 600°C, sont mis en contact avec le catalyseur de couplage oxydant du méthane dans la partie inférieure (7a) du réacteur (7) sur la figure 1 ou dans la partie en amont (7a) du réacteur (7) sur la figure 2.

Le catalyseur pour ce type de mise en oeuvre doit avoir une bonne résistance mécanique. La taille des particules est généralement entre 20 microns et 4 mm de diamètre. La taille des particules de catalyseur est variable en fonction des conditions opératoires de l'unité et en fonction de la densité du catalyseur.

Bien qu'on ne puisse pas mentionner tous les catalyseurs du couplage oxydant du méthane potentiellement intéressants pour une application dans un réacteur à lit bouillonnant, on peut citer les catalyseurs décrits dans le brevet français (2 629 451), dans Appl. Catal., vol. 76 (1990) 47, dans Chem. Soc. Rev.,  
5 vol. 18 (1989) 251, et par exemples des catalyseurs tels que :  $\text{BaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (généralement, mais pas obligatoirement, en présence de quelques ppm d'une source de chlore dans la charge) ;  $\text{Pb}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (souvent en présence d'un métal alcalin et/ou un anion contenant du soufre ou du phosphore) ; des oxydes mixtes contenant Na, B, Mg et Mn (tels que  $\text{NaB}_2\text{Mg}_4\text{Mn}_2\text{O}_x$ ) ;  $\text{La}/\text{MgO}$  (sou-  
10 vent en présence d'un ou plusieurs oxydes des métaux alcalino-terreux et/ou alcalins et/ou d'autres oxydes de lanthanides, et éventuellement le bore) ; les combinaisons Na ou K, un ou plusieurs oxydes des métaux alcalino-terreux et éventuellement le bore ; des perovskites  $\text{MCoO}_3$  (ou  $\text{M}=\text{Sr}$  ou  $\text{Ba}$ ) et les oxydes mixtes contenant du thorium ou du yttrium.

15 Après avoir subi l'oxydation sélective dans le réacteur (7) et à un endroit où au moins 80 % de l'oxygène moléculaire introduit à l'étape (b) ont été consommés, une partie au moins de la fraction du gaz enrichie en alcanes  $\text{C}_2^+$  (4) est additionnée dans le réacteur. L'ajout de cette fraction peut être effectué dans le lit expansé du catalyseur (figure 1) ou à un niveau supérieur au catalyseur (telle  
20 que dans la zone de désengagement).

Après un temps de résidence suffisamment long (étape (d) du procédé), dans le réacteur, pour obtenir le taux d'oléfines désiré, les gaz sont conduits par la ligne (8) à un échangeur (9) où la température de ces gaz est abaissée à une température comprise entre  $300^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ , et plus particulièrement entre  
25  $480^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Lesdits effluents sont ensuite envoyés (figure 1) par la ligne

(10) vers le réacteur d'aromatization (11c). Si la pression de fonctionnement du réacteur d'aromatization (11c) est supérieure à la pression dans la ligne (10), lesdits effluents peuvent être avantageusement comprimés à ce moment.

Dans la figure 1, le réacteur d'aromatization (11c), dans une des mises en oeuvre préférées, reçoit la charge à aromatiser avec du catalyseur frais par la partie supérieure du réacteur. De cette manière, le catalyseur désactivé par cokage est enlevé en bas du réacteur. Le catalyseur désactivé subit ensuite une régénération en (11d) avant d'être chargé à nouveau par la ligne (13) dans la partie supérieure du réacteur (11c). La charge, entrant dans le réacteur, est mise en contact avec un catalyseur d'aromatization qui, dans la présente invention, est de type galloaluminosilicate et caractérisé par la composition suivante exprimée en poids :

- (a) 0,01 à 10 % de gallium, de préférence 0,03 à 7 %,
  - (b) 0,1 à 99,49 % d'une matrice choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la magnésie, une argile et toute combinaison d'au moins deux des composés précités et,
  - (c) 0,5 à 99,89 % d'une zéolithe de structure MFI, synthétisée en milieu  $\text{OH}^\ominus$  ou  $\text{F}^\ominus$  en absence ou en présence de composés organiques, dont la formule chimique approchée est généralement la suivante :
 
$$\text{M}_{(x+y)}^+(\text{Si}_{(96-(x+y))}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{O}_{192})^{(x+y)-},$$
 où M représente un cation alcalin et/ou un cation ammonium et/ou un proton, x est un nombre compris entre 0,1 et 12, y est un nombre compris entre 0 et 13,7.

La zéolithe MFI possède de préférence une teneur en fluor comprise entre 0,01

- 10 -

et 2 % en poids, de préférence 0,02 à 1,5 % en poids, le fluor étant incorporé de préférence lors de la synthèse.

La zéolithe MFI utilisée dans la présente invention peut être obtenue selon toutes les méthodes de préparation connues. Elle peut être par exemple synthétisée  
5 en milieu  $\text{OH}^\ominus$  ou  $\text{F}^\ominus$ , en présence ou en absence de composés organiques.

La zéolithe ainsi obtenue peut être soumise telle quelle à un dépôt de gallium puis mise en forme par toutes les techniques connues de l'homme du métier. Cette mise en forme peut également intervenir avant que le dépôt de gallium ait été effectué. Dans ce cas, on procède au dépôt de gallium sur le solide mis  
10 en forme.

La zéolithe MFI peut en particulier être mélangée à une matrice généralement amorphe, par exemple à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mis en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière. La teneur en zéolithe du support ainsi obtenue est généralement comprise entre  
15 environ 0,5 et 99,89 % et avantageusement comprise entre environ 40 et 90 % poids. La teneur en matrice du catalyseur est comprise entre 0,1 et 99,49 % et avantageusement entre environ 10 et 60 %. La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que, par exemple la magnésie, la silice alumine, les argiles naturelles (kaolin, bentonite), et par des techniques  
20 telles que par exemple l'extrusion, le pastillage, la dragéification, la coagulation en gouttes (oil drop) ou le séchage par atomisation.

Le dépôt de gallium, sur la zéolithe MFI avant mise en forme ou bien sur le

support après mise en forme, est effectué par tout procédé connu de l'homme du métier et permettant le dépôt du métal dans la zéolithe. On peut utiliser la technique d'échange cationique avec compétition où l'agent compétiteur est de préférence le nitrate d'ammonium, ou encore les techniques de dépôt de gallium sur le catalyseur par imprégnation ou par précipitation. Les solutions d'échange ou d'imprégnation du gallium peuvent être préparées à partir de composés du gallium tels que par exemple l'oxyde de gallium, le nitrate de gallium, le sulfate de gallium, des halogénures de gallium ou l'hydroxyde de gallium. Ces techniques d'échange ionique ou d'imprégnation ou de précipitation peuvent également être utilisées pour déposer le métal directement sur la poudre de zéolithe, avant son mélange éventuel avec une matrice. La teneur en gallium déposée sur le catalyseur à l'issue de ou des étapes d'échange ionique et/ou d'imprégnation ou de précipitation se situe entre 0,01 et 10 % en poids par rapport à l'ensemble du catalyseur, et de préférence entre 0,03 % et 7,0 % en poids.

15 Le catalyseur, obtenu par les procédures précédentes et pouvant éventuellement subir un traitement de calcination sous air à une température généralement comprise entre 350<sup>0</sup>C et 690<sup>0</sup>C, est mis en oeuvre pour la réaction d'aromatization des gaz d'oxy-pyrolyse. Cette réaction revêt un intérêt particulier car elle permet de valoriser des hydrocarbures gazeux en des produits liquides à plus haute valeur ajoutée (benzène, toluène, xylènes principalement).

La charge, effluent d'oxy-pyrolyse et contenant, parmi d'autres composés, de l'éthylène et/ou de l'éthane et/ou du propylène, est mise en contact avec le catalyseur d'aromatization ci-dessus décrit à une température comprise entre 300<sup>0</sup>C et 750<sup>0</sup>C, et plus particulièrement entre 480<sup>0</sup>C et 600<sup>0</sup>C, et avec un débit massique horaire de charge par rapport au poids de catalyseur (PPH) compris

- 12 -

entre 0,5 et 150 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 1 et 80 h<sup>-1</sup>. La pression de fonctionnement sera avantageusement comprise entre 1 et 18 bars, et de préférence entre 1 et 12 bars.

L'effluent du dit réacteur d'aromatisation (11c), enrichi en produits aromatiques, est transféré par le conduit (12) vers le système de séparation.

Une autre mise en oeuvre préférée de la présente invention consiste à utiliser un réacteur à lit fixe (7) pour les étapes d'oxydation sélective et de pyrolyse, de préférence mais pas nécessairement dans la même enceinte (donc ici 2 zones distinctes 7a et 7b). Selon une technique particulière (cf figure 2), l'aromatisation peut être effectuée dans au moins un réacteur décrit par (11a) et (11b), pouvant être mis "hors circuit" pour régénérer le catalyseur qu'il contient ("swing reactor" en langue anglaise). Dans cette mise en oeuvre de la présente invention, les catalyseurs utilisés pour l'oxydation sélective du méthane et l'aromatisation en partie au moins des oléfines, et éventuellement en partie des alcanes C<sub>2</sub><sup>+</sup>, ne doivent pas nécessairement être très résistants à l'attrition. Il convient, donc, que les catalyseurs soient utilisés sous forme d'extrudés, de concassés ou de grains. Tous les catalyseurs précédemment cités pour une application dans un réacteur à lit bouillonnant peuvent être utilisés pour une application dans un réacteur à lit fixe. Le catalyseur pour ce type de mise en oeuvre ne nécessite pas une résistance mécanique particulièrement élevée.

Dans le cas où il est avantageux d'ajouter la vapeur d'eau dans la charge, celle-ci est généralement ajoutée au méthane ou à l'oxygène, ou au méthane et à l'oxygène avant de mélanger le méthane à l'oxygène. Il est très important de

contrôler la température du mélange gazeux avant qu'il entre dans le réacteur. Pour ceci, dans le cas d'un réacteur à lit fixe, on chauffe indépendamment les gaz contenant le méthane (3) et l'oxygène (5) avant que le méthane soit mélangé à l'oxygène. Le mélange entre le méthane l'oxygène est effectué dans l'enceinte du réacteur (7) avant contact avec le catalyseur. Le mélange étant effectué dans le réacteur, le conduit (6) n'est éventuellement pas nécessaire pour cette mise en oeuvre. Néanmoins, il est souvent avantageux qu'une partie du préchauffage des gaz soit effectuée dans le réacteur. L'eau présente dans la charge est capable de recevoir, par rayonnement thermique, des calories dégagées par le catalyseur. Donc, par cette méthode une partie du préchauffage peut être effectuée dans le réacteur d'oxydation. Les gaz, préchauffés à une température généralement inférieure à 750<sup>0</sup>C et de préférence inférieure à 600<sup>0</sup>C, sont ensuite mis en contact avec le catalyseur du couplage oxydant du méthane dans le réacteur (7).

Après avoir subi l'oxydation sélective dans le réacteur (7) et à un endroit où au moins 80 % de l'oxygène moléculaire introduit à l'étape (b) ont été consommés, au moins une partie de la fraction du gaz enrichie en alcanes C<sub>2</sub><sup>+</sup> (4) est ajoutée dans le réacteur. L'endroit d'ajout de cette fraction se situe généralement après le lit catalytique pour raison de simplicité d'opération.

Après un temps de résidence suffisamment long (pyrolyse) pour obtenir le taux d'oléfines désiré (rapport molaire éthylène/éthane d'au moins 1,2), le gaz est acheminé vers le réacteur d'aromatisation par les lignes (8) et (10) au travers de l'unité (9). L'ensemble du réacteur d'aromatisation, décrit par (11a) et (11b), fonctionne en discontinu. La partie (11a) de l'ensemble du réacteur, par exemple, reçoit le gaz à aromatiser à une température et pendant un temps suffisamment long pour transformer une partie au moins des oléfines, et éventuellement

une partie des alcanes  $C_2^+$ , en aromatiques. Pendant une période, au moins, de cette transformation dans la partie (11a) de l'ensemble de réacteur, la partie (11b) est mise en régénération pour enlever le carbone qui s'est déposé sur le catalyseur durant le cycle précédent. Après cette étape de régénération, la partie (11b) est remise en service et ainsi de suite.

L'effluent du dit réacteur d'aromatisation (11a et 11b), enrichi en produits aromatiques, est transféré par le conduit (12) vers le système de séparation

Les exemples qui suivent précisent le procédé sans toutefois en limiter la portée.

Le catalyseur utilisé dans les exemples suivants renferme 20 % en poids d'une matrice et 80 % en poids de zéolithe, sous forme d'extrudés.

#### EXEMPLE 1 : Préparation du catalyseur d'aromatisation

On utilise une zéolithe MFI forme hydrogène fournie par la société Conteka sous la référence CBV1502. Cette zéolithe MFI est caractérisée par un rapport molaire Si/Al égal à 75, une teneur en sodium égale à 0,016% en poids et un volume poreux mesuré par adsorption d'azote à 77 K de  $0,174 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

Cette zéolithe MFI est mélangée à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mis en forme par extrusion au travers d'une filière.

Après séchage et calcination du solide extrudé obtenu, le gallium est déposé sur cette zéolithe par échange ionique. La solution d'échange est préparée à

partir de nitrate de gallium 0,2 M. Le pH de la solution est ajusté à 2,2 avec de l'ammoniaque.

La teneur en gallium, atteinte après quatre échanges, dans le catalyseur A ainsi obtenu était de 3,2% en poids.

5 EXEMPLE 2 : Transformation d'un effluent d'oxyprolyse

Le catalyseur de l'exemple 1 a été mis en oeuvre pour l'aromatisation d'un effluent d'oxyprolyse (10), dont la composition pondérale est indiquée dans le tableau 1. Dans ce qui suit, l'effluent d'oxyprolyse est dénommé "charge", et ses produits de transformation sur le catalyseur d'aromatisation sont dénommés "produits".

TABLEAU 1

	Charge % en poids
C <sub>1</sub>	62,4
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	13,4
C <sub>2</sub>	5,06
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0,82
H <sub>2</sub>	1,08
O <sub>2</sub>	0,04
CO	0,90
CO <sub>2</sub>	4,70
H <sub>2</sub> O	11,6

15

20

Le catalyseur d'aromatization a été chargé dans un réacteur à lit fixe en acier inoxydable (11a) et les conditions opératoires étaient les suivantes :

- Température : 530°C,
- Pression : atmosphérique,
- 5 • Débit horaire de charge liquide égal à 20 fois le poids du catalyseur.

Les résultats, en termes de pourcentages massiques des produits trouvés dans la ligne (12), sont présentés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

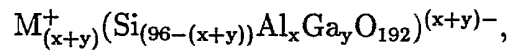
	Produits % en poids	
10	C <sub>1</sub>	63,6
	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	1,92
	C <sub>2</sub>	5,64
	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0,73
15	C <sub>3</sub>	1,04
	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,50
	C <sub>4</sub>	0,62
	C <sub>5+</sub> non aromatiques	0,31
	Aromatiques	7,19
20	H <sub>2</sub>	1,21
	CO	0,81
	CO <sub>2</sub>	4,83
	H <sub>2</sub> O	11,6

**REVENDICATIONS**

1/ Procédé de production d'hydrocarbures liquides à partir du gaz naturel caractérisé en ce que :

1. on sépare le gaz naturel en, au moins deux fractions, une première fraction du gaz enrichie en méthane et une deuxième fraction enrichie en alcanes  $C_2^+$  (éthane, propane et alcanes supérieurs),  
5
2. on oxyde sélectivement au moins une partie du méthane par de l'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur de couplage oxydant du méthane,
3. on mélange, au moins en partie, la fraction enrichie en alcanes  $C_2^+$  à l'effluent de l'étape d'oxydation sélective quand au moins 80 % de l'oxygène moléculaire introduit à l'étape (b) ont déjà été consommés dans l'étape (b),  
10
4. on pyrolyse le mélange résultant de l'étape (c),
5. après avoir amené la température du mélange de l'étape (d) à une température comprise entre 300°C et 750°C, on transforme, en partie au moins, les oléfines, et éventuellement en partie des alcanes  $C_2^+$ , en aromatiques en présence d'un catalyseur d'aromatization, qui contient :  
15
  - (a) 0,01 à 10 % en poids de gallium, de préférence 0,03 à 7 % en poids,
  - (b) 0,1 à 99,49 % en poids d'une matrice choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la magnésie, une argile et toute combinaison d'au moins deux des composés précités et,  
20
  - (c) 0,5 à 99,89 % en poids d'une zéolithe de structure MFI, synthétisée en milieu  $OH^\ominus$  ou  $F^\ominus$  en absence ou en présence de composés organiques,

dont la formule chimique approchée est généralement la suivante :



où M représente un cation alcalin et/ou un cation ammonium et/ou un proton, x est un nombre compris entre 0,1 et 12, y est un nombre compris entre 0 et 13,7.

5

2/ Procédé selon la revendication 1 dans lequel, au cours de l'étape (e), la température du mélange de l'étape (d) est amené à une température comprise entre 480°C et 600°C.

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), une partie au moins de la première fraction (fraction méthane) est mélangée avec de l'oxygène dont la teneur peut atteindre 0,4 mol d'oxygène moléculaire par mole de carbone.

10

4/ Procédé selon la revendication 3 dans lequel le mélange renferme une quantité molaire de vapeur d'eau comprise entre 0 et 4 par rapport au méthane.

15

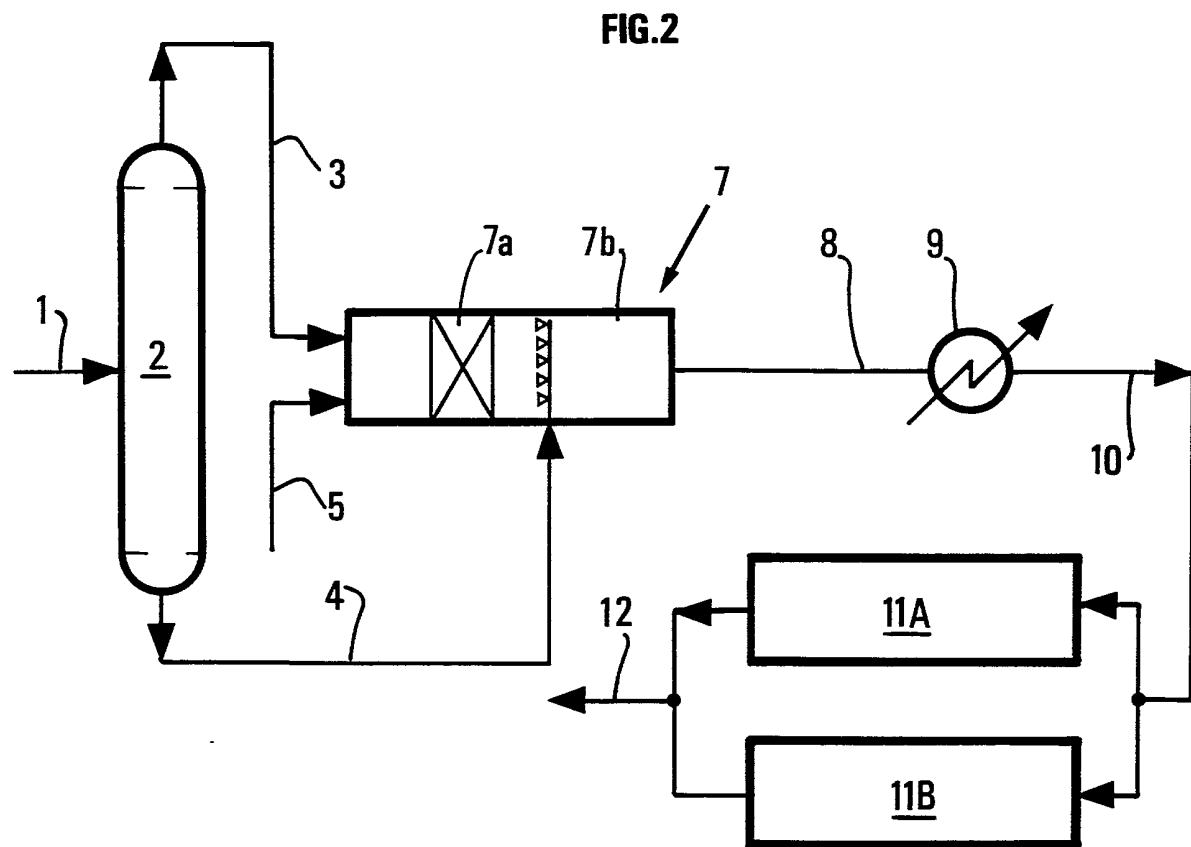
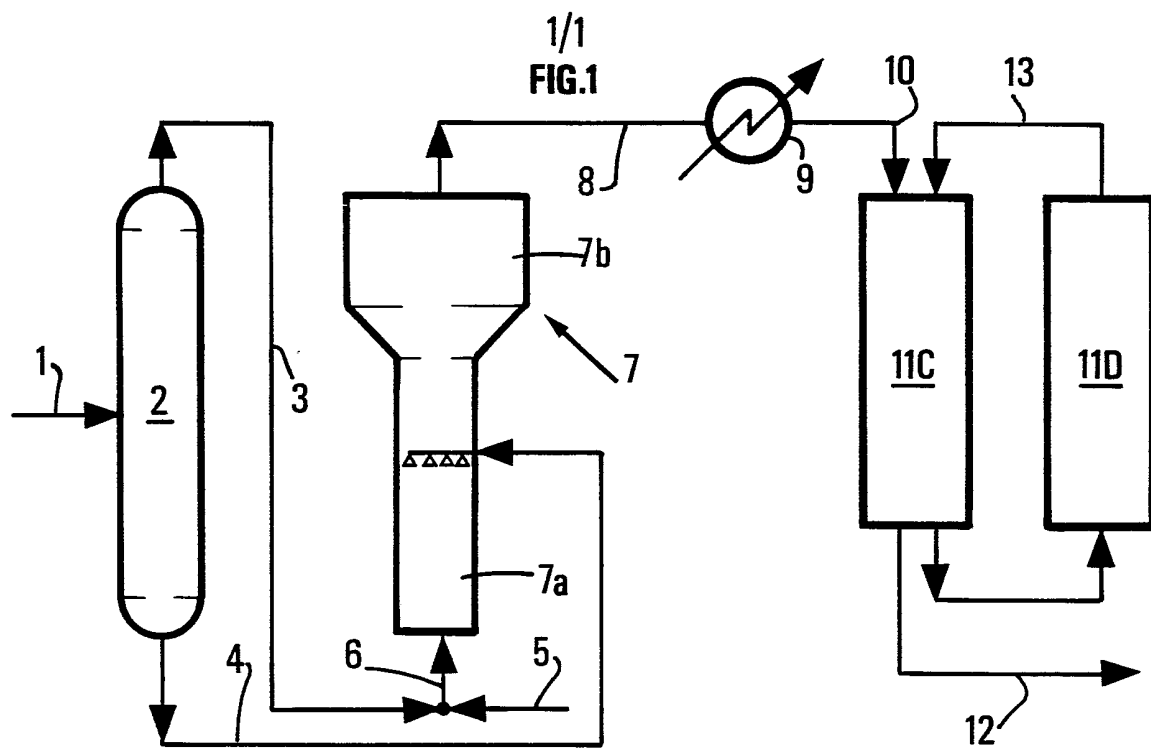
5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel au moins une partie de la deuxième fraction ( $\text{C}_2^+$ ) obtenue à l'étape (a) est injectée dans la zone d'oxydation sélective du méthane (étape (b)).

6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel, au cours de l'étape (d), on maintient la température des effluents combinés obtenus à l'étape (c), jusqu'à l'obtention par pyrolyse d'un rapport molaire éthylène/éthane d'au moins 1,2, ladite température étant comprise entre 800°C et 950°C, avec un temps de séjour compris entre 50 millisecondes et 10 secondes.

20

7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la zéolithe MFI utilisée à l'étape (e) a une teneur en fluor comprise entre 0,01 et 2 % en poids, le fluor étant incorporé au cours de la synthèse de ladite zéolithe.

25



INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE

de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

FR 9106193  
FA 457346

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	FR-A-2 629 451 (IFP) * revendication 1 * ---	1
Y A	WO-A-8 605 176 (AMOCO) * revendications 1,29 * ---	1 1,2
Y A	EP-A-0 351 312 (IFP) * revendications 1,2,4; tableau 1; page 4, ligne 57 - page 5, ligne 5 * ---	1 1,7
Y	FR-A-2 653 764 (IFP) * résumé * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 07 C C 10 G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
11-05-1992		DE HERDT O.C.E.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)