

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 79 19854

⑭ Procédé de réformage catalytique à étages multiples utilisant des particules de catalyseur dissemblables qui s'écoulent par gravité.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 G 49/10.

⑯ Date de dépôt..... 2 août 1979.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée :

⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

㉑ Déposant : Société dite : UOP INC., résidant aux EUA.

㉒ Invention de : John George Sikonia.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention se rapporte à une technique perfectionnée de conversion catalytique utilisée pour convertir un courant réactif hydrocarboné dans un procédé de réaction à étages multiples où ce courant réactif traverse en série les
5 différentes zones de réaction et où les particules de catalyseur circulent par gravité à travers chaque zone de réaction.

La technique décrite est plus particulièrement adaptable aux procédés opérant en phase vapeur dans lesquels les réactions de conversion sont principalement endothermiques et où
10 l'écoulement du courant réactif hydrocarboné est concourante et latéralement radiale par rapport à la direction descendante du mouvement des particules de catalyseur.

Les installations de réaction à étages multiples revêtent généralement l'une ou l'autre de deux formes : (1) une
15 configuration juxtaposée avec réchauffage intermédiaire entre les zones de réaction et dans laquelle le courant ou mélange réactif s'écoule en série d'une zone à la suivante ; et (2) une configuration superposée dans laquelle une seule chambre de réaction ou plusieurs chambres contient ou contiennent les
20 étages de contact catalytique multiples. L'invention est particulièrement conçue pour être appliquée aux procédés dans lesquels les réactions de conversion se produisent en phase vapeur et les particules de catalyseur se déplacent par gravité et dans lesquels l'installation de réaction se présente sous la
25 forme juxtaposée ou sous une forme dans laquelle deux ou plus de deux zones de contact catalytique sont superposées, ou bien sous une forme dans laquelle une ou plusieurs zones de réaction additionnelles sont juxtaposées à l'empilement.

Dans la technique à laquelle l'invention se rapporte,
30 on évacue les particules de catalyseur d'une partie basse d'une zone de réaction et on introduit des particules de catalyseur fraîches ou régénérées dans la partie haute d'une deuxième zone de réaction. Cette technique est également destinée à être appliquée aux procédés de réaction dans lesquels le catalyseur est disposé sous la forme d'un lit annulaire et l'écoulement du courant réactif qui circule d'une zone à l'autre en
35

série est perpendiculaire ou latéralement radial par rapport au mouvement des particules de catalyseur.

Une installation réactionnelle à écoulement radial est généralement composée de segments de forme tubulaire pos-
5 sédant différentes sections nominales et qui sont disposés verticalement et coaxialement pour former la cuve de réaction. L'appareil comprend une chambre de réaction qui contient une paroi poreuse de retenue du catalyseur disposée coaxialement, qui possède une section intérieure libre nominale inférieure
10 à celle de la chambre, et un tube central perforé possédant une aire de section intérieure nominale inférieure à celle de la paroi poreuse de retenue du catalyseur. Le courant réactif est introduit en phase vapeur dans l'espace annulaire créé entre la paroi de la chambre et la surface externe de la paroi
15 poreuse de retenue du catalyseur. Cette paroi délimite en combinaison avec la surface externe du tube central perforé une zone annulaire qui contient le catalyseur. Le courant réactif en phase vapeur s'écoule latéralement et radialement à travers la paroi poreuse et la zone contenant le catalyseur pour péné-
20 trer dans le tube central et sortir de la chambre de réaction. Bien que la configuration tubulaire des divers éléments de l'appareil puisse revêtir n'importe quelle forme appropriée, par exemple une forme triangulaire, carrée, oblongue ou en losange, de nombreuses considérations de conception, de fabrication et
25 de technique démontrent que l'on a avantage à utiliser des éléments possédant une section circulaire.

Un exemple illustratif d'un réacteur à étages multiples superposés dans lequel les particules de catalyseur se déplacent par gravité et auquel l'invention est particulièrement applicable, est celui qui est décrit dans le brevet des Etats-Unis
30 d'Amérique n° 3.706.536. Le transfert des particules de catalyseur s'écoulant par gravité d'une zone de réaction à une autre ainsi que l'introduction des particules de catalyseur frais et que l'évacuation des particules de catalyseur usées
35 sont obtenus par une série de conduits de transfert du catalyseur. Les particules de catalyseur désactivées sont extraites

de la dernière zone de réaction et transférées à une tour de régénération à travers laquelle elles descendent également par gravité.

5 En bref, l'invention a pour objet une installation
comportant deux réacteurs séparés dont chacun contient de une
à trois zones de réaction distinctes et est complété par sa
propre tour de régénération. Chaque réacteur contient un com-
posite catalytique qui possède des caractéristiques d'activité
et de stabilité différentes de celles du composite de l'autre
10 réacteur. Plus précisément, l'installation décrite dans le pré-
sent mémoire est destinée à être utilisée par le reformage ca-
talytique d'une matière première ou d'alimentation hydrocarbo-
née en vue d'une production à grand rendement d'un produit nor-
malement liquide à haut indice d'octane.

15 Un mode de réalisation de l'invention consiste donc
dans un procédé de reformage catalytique d'une matière premiè-
re hydrocarbonée qui comprend les phases successives suivan-
tes : (a) on fait réagir la matière première avec de l'hydro-
gène au contact d'un premier composite catalytique disposé
20 dans un premier réacteur dans lequel les particules de cata-
lyseur descendent par gravité ; (b) on fait ensuite réagir
l'effluent du premier réacteur au contact d'un deuxième compo-
site catalytique disposé dans un deuxième réacteur dans lequel
les particules de catalyseur descendent par gravité, ce deu-
25 xième composite catalytique possédant des caractéristiques d'
activité et de stabilité différentes de celles du premier com-
posite catalytique ; (c) on extrait au moins périodiquement les
particules de catalyseur désactivées du premier réacteur, et
on introduit ces particules de catalyseur extraites dans une
30 première tour de régénération dans laquelle les particules de
catalyseur descendent par gravité ; (d) on extrait au moins pé-
riodiquement les particules de catalyseur désactivées du deu-
xième réacteur, et on introduit les particules de catalyseur
extraites dans une deuxième tour de régénération dans laquelle
35 les particules de catalyseur descendent par gravité ; (e) on
régénère les premières et deuxièmes particules de catalyseur

dans la première et la deuxième tours de régénération en contact dans ces tours avec de l'air, un halogène et de la vapeur d'eau, et on sèche les particules de catalyseur régénérées résultant de cette opération ; (f) on extrait les particules de catalyseur régénérées et séchées issues de la première tour de régénération et on introduit, au moins périodiquement, ce premier composite catalytique régénéré dans le premier réacteur ; et (g) on extrait les particules de catalyseur régénérées et séchées issues de la deuxième tour de régénération et on introduit au moins périodiquement ce deuxième composite catalytique régénéré dans le deuxième réacteur.

Dans une forme plus particulière de l'invention, les premier et deuxième composites catalytiques contiennent chacun au moins un constituant formé d'un métal noble du groupe VIII et un constituant halogène, ces constituants étant mélangés à un oxyde minéral réfractaire, et la différence de caractéristiques d'activité et de stabilité est obtenue par une différence des concentrations en métal noble.

Dans une autre forme de réalisation plus particulière, le premier et le deuxième composites catalytiques contiennent chacun un constituant formé d'un métal noble du groupe VIII et au moins un modificateur métallique catalytique, et la différence de caractéristiques d'activité et de stabilité est obtenue par l'utilisation de modificateurs catalytiques différents.

La présente invention est principalement destinée à être mise en oeuvre dans des réacteurs dans lesquels les réactions principales sont endothermiques et exécutées en phase vapeur. Bien que la description qui sera donnée ci-après concerne particulièrement le reformage catalytique de fractions bouillant dans l'intervalle de points d'ébullition du naphta, ceci ne doit pas être considéré comme limitatif de l'invention. Le réformage catalytique, ainsi que de nombreux autres procédés, a subi différentes étapes de perfectionnement qui ont habituellement abouti à un procédé dans lequel les lits de catalyseur prennent la forme d'une colonne descendante contenus

dans un ou plusieurs cuves de réaction. Dans un exemple type, les catalyseurs sont utilisés sous la forme de grains sphériques d'un diamètre nominal compris entre 0,8 et 4,0 mm, de manière à offrir des caractéristiques de fluidité suffisantes pour que le catalyseur ne forme pas de voûtes dans le réacteur ni n'obstrue la ou les colonnes descendantes de catalyseur dans l'ensemble des réacteurs.

Dans un appareil à étages multiples, les chambres de réaction sont généralement superposées ou verticalement, et on utilise un certain nombre (en général entre environ 6 et environ 16) de conduits de diamètre relativement petit pour transférer les particules de catalyseur d'une zone de réaction à la zone de réaction immédiatement inférieure (par gravité) et pour extraire finalement les particules de catalyseur de la dernière zone de réaction. Ces particules sont habituellement transportées au sommet d'un appareil de régénération du catalyseur, qui fonctionne également avec une colonne de particules de catalyseur descendante. Les particules de catalyseur régénérées sont ensuite transportées au sommet de la zone supérieure de l'empilement de zones de réaction. Pour faciliter et intensifier l'écoulement par gravité dans chaque cuve de réaction ainsi qu'entre une zone et la suivante, il est particulièrement important que les particules de catalyseur possèdent un diamètre nominal relativement petit, de préférence inférieur à 4,0 mm. Dans une installation de conversion dans laquelle les zones de réaction distinctes sont juxtaposées, on utilise des cuves de transport du catalyseur (du type décrit dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3 839 197) pour transférer les particules de catalyseur du bas d'une zone au sommet de la zone suivante et de la dernière zone de réaction au sommet de l'appareil de régénération.

Le réformage catalytique des hydrocarbures bouillant dans l'intervalle d'ébullition du naphta, opération qui s'effectue en phase vapeur, est exécuté dans des conditions de conversion qui comprennent des températures de lit de catalyseur situées dans l'intervalle de 371 °C à 549 °C. D'autres

conditions comprennent d'une façon générale une pression de 4,4 à 69,0 atm, une vitesse spatiale horaire de liquide (définie par le débit horaire en volume de matière première fraîche par rapport au volume total du catalyseur) de 0,2 à 10,0; et un rapport molaire hydrogène/hydrocarbure compris dans l'intervalle de 1,0 : 1,0 à 10,0 : 1,0. Ainsi qu'il sera évident pour les techniciens du raffinage du pétrole, le procédé de réformage à régénération continue décrit dans le présent mémoire apporte de nombreux avantages comparativement aux procédés à lit fixe de la technique antérieure. Parmi ces avantages, on peut compter la possibilité de travailler efficacement à des pressions plus basses, par exemple dans l'intervalle allant de 4,4 à 14,6 atm, et à des vitesses spatiales de liquide plus élevées, par exemple comprises entre 3,0 : 1,0 et 8,0 : 1,0. Grâce à la régénération continue du catalyseur, on peut obtenir régulièrement des températures d'entrée du lit de catalyseur plus élevées, par exemple allant de 510 à 543 °C. Par ailleurs, on obtient un accroissement correspondant de la production d'hydrogène et de la pureté de l'hydrogène contenu dans la phase vapeur recyclée fournie par le dispositif de séparation du produit.

Les réactions de réformage catalytique comprennent la déshydrogénation des naphènes en aromatiques, la déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques, l'hydrocraquage des paraffines à longue chaîne en matières normalement liquides à plus bas point d'ébullition et, dans une certaine mesure, l'isomérisation des paraffines. Ces réactions, dont le résultat net est l'endothermicité, sont effectuées en utilisant un ou plusieurs métaux nobles du groupe VIII, par exemple le platine, l'osmium, l'iridium, le rhodium, le ruthénium, le palladium combinés à un halogène (par exemple le chlore et/ou le fluor) et à une matière support poreuse telle que l'alumine. Des recherches récentes ont montré que l'on peut obtenir et que l'on obtient des résultats plus avantageux grâce à l'utilisation conjointe d'un modificateur catalytique ; les modificateurs catalytiques sont généralement choisis dans le groupe consti-

tué par le fer, le cobalt, le cuivre, le nickel, le gallium, le zinc, le germanium, l'étain, le cadmium, le rhénium, le bismuth, le vanadium et les mélanges de ces divers métaux.

Le réformage catalytique utilise généralement des étages multiples dont chacun contient une quantité différente de catalyseur, qu'on exprime généralement en pourcentage en volume. Pour augmenter le volume de catalyseur, on oblige le courant réactif composé d'hydrogène et de l'hydrocarbure de départ à traverser les zones de réaction en série avec réchauffage entre les étages successifs. Dans un appareil à trois zones de réaction, les charges de catalyseur sont ordinairement : première zone, 10,0 % à 30,0 % ; deuxième zone, 20,0 % à 40,0 % ; et troisième zone, 40,0 % à 60,0 %. Pour un appareil à quatre zones de réaction, les charges de catalyseurs appropriées seraient : première zone, 5,0 % à 15,0 % ; deuxième zone, 15,0 % à 25,0 % ; troisième zone, 25,0 % à 35,0 % et quatrième zone, 35,0 % à 50,0 %. La répartition inégale du catalyseur, qui croît dans le sens de l'écoulement en série du courant réactif, facilite et intensifie la distribution des réactions ainsi que la chaleur de réaction totale.

Une caractéristique essentielle de l'invention consiste dans l'utilisation de catalyseurs de réformage dissemblables dont on peut dire qu'ils possèdent différentes caractéristiques combinées d'activité et de stabilité. Pour fournir d'autres explications, on utilisera plusieurs définitions. Dans le présent mémoire, on entend par activité le niveau de sévérité de fonctionnement qui est nécessaire pour obtenir un indice d'octane donné désiré dans l'effluent normalement liquide constituant le produit réformé composé de pentanes et hydrocarbures plus lourds. Par exemple, si l'on considère un produit final possédant un indice d'octane de recherche claire de 100 %, si l'on maintient constantes toutes les variables sauf la température du lit de catalyseur, un catalyseur produisant le produit indiqué à 507 °C est plus actif qu'un catalyseur qui exigerait une température de 518 °C. De même, si la température du lit de catalyseur est maintenue constante et que l'on joue sur la

vitesse spatiale horaire de liquide (VSHL) pour atteindre l'indice d'octane visé, un catalyseur qui produit le résultat désiré pour une VSHL de 2,0 est plus actif que celui qui exige une VSHL de 1,75.

5 Dans le présent mémoire, on entend par stabilité du catalyseur le taux de variation de l'activité de ce catalyseur par rapport à sa durée de vie, mesuré en m^3 de matière première par kg de catalyseur disposé dans la chambre de réaction (m^3/kg). La stabilité est le plus fréquemment exprimée en unités d'accroissement de la température par unité de durée de vie du catalyseur nécessaires pour maintenir constamment à la valeur désirée l'indice d'octane de l'effluent constitué par le produit normalement liquide. Cette stabilité est habituellement exprimée en $^{\circ}C/m^3/kg$. Un composite catalytique qui possède un taux de désactivation de $4,0^{\circ}C/m^3/kg$ est ainsi beaucoup plus stable qu'un composite qui se désactive à un taux de $12,7^{\circ}C/m^3/kg$. D'autres paramètres que l'on utilise pour choisir les composites catalytiques à utiliser dans les installations de réformage sont le rendement en pentanes et en produits plus lourds ainsi que la pureté de l'hydrogène contenu dans les produits gazeux.

Les composites catalytiques de réformage sont particuliers en ce sens qu'ils possèdent deux fonctions : bien que ceci puisse être défini de nombreuses façons différentes, le fait le plus commun consiste en ce que ces catalyseurs possèdent simultanément des propriétés acides ainsi qu'une fonctionnalité métallique d'hydrogénation/déshydrogénation. La différence entre les catalyseurs utilisés dans la technique de traitement suivant l'invention est principalement obtenue en faisant varier la caractéristique de double fonction des composites. Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, les composites catalytiques présentent différentes caractéristiques combinées d'activité et de stabilité. Pour l'exposé, on supposera que l'on soumet un large éventail de composites catalytiques de réformage à des essais de performances d'activité et de stabilité et qu'on les note de 1 à 10 par comparaison avec un catalyseur

standard et en les comparant les uns aux autres, la note 10 correspondant à la plus grande activité et à la plus grande stabilité. Dans ce système de notation choisi arbitrairement, dans lequel un catalyseur "A" possède une activité de 5 et
5 une stabilité de 10, tandis que le catalyseur "B" possède une activité de 10 et une stabilité de 5, les catalyseurs possèdent des caractéristiques combinées d'activité et de stabilité différentes. De même, lorsque deux composites ont une activité de 8 et que l'un possède une stabilité de 8 tandis que
10 le second possède une stabilité de 3, on considèrera pour l'exposé de l'invention que ces composites possèdent des caractéristiques combinées d'activité et de stabilité différentes.

Ainsi qu'on l'a déjà indiqué plus haut, les catalyseurs de réformage comprennent au moins un constituant formé
15 d'un métal noble du groupe VIII, platine, palladium, rhodium, ruthénium, osmium et/ou iridium, et un constituant formé d'un halogène à réaction acide, généralement le chlore, le fluor ou un mélange de ces deux substances. Ces constituants sont
20 mélangés pendant la fabrication avec un oxyde minéral réfractaire pris dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de strontium, la magnésie, l'oxyde d'hafnium et les mélanges de ces divers oxydes. On combine
25 fréquemment aux composites ainsi obtenus des modificateurs catalytiques du type décrit plus haut pour régler la relation activité/stabilité. Le ou les constituants métaux nobles du
groupe VIII sont présents dans une quantité de 0,1 % à 2,0 % en poids, calculée sous forme d'élément. On peut obtenir d'excellents résultats lorsque le catalyseur contient 0,3 % à
0,9 % en poids du ou des constituants métaux nobles du groupe
30 VIII. L'halogène peut être incorporé dans le composite avec la matière support pendant qu'on imprègne cette matière support des constituants métalliques actifs. La quantité d'halogène, qu'il soit constitué par le chlore, le fluor ou un mélange de ces deux substances, est telle que le composite catalytique
35 final contienne 0,1 % à 1,5 % en poids d'halogène, le plus généralement de 0,3 % à 1,2 %, calculé sous forme d'élément. En

ce qui concerne les modificateurs catalytiques métalliques, ces derniers sont de préférence présents dans une quantité variant entre 0,1 % à 5,0 % en poids, ici également calculé sous forme d'éléments. Indépendamment des quantités absolues
5 ou du caractère de ces modificateurs catalytiques, le rapport atomique entre le métal noble du groupe VIII et le modificateur catalytique contenu dans le catalyseur est de préférence choisi dans l'intervalle allant de 0,1 : 1,0 à 3,0 : 1,0, et l'on observe que l'on peut atteindre un excellent résultat avec un rapport atomique compris entre 0,5 : 1,0 et 1,5 : 1,0.
10

Dans certaines situations particulières, avec certaines matières premières bouillant dans l'intervalle de points d'ébullition du naphta, il peut être souhaitable d'atténuer la fonction acide du composite catalytique choisi. Ceci s'effectue par addition d'un constituant formé d'un métal alcalin
15 dans une proportion allant de 0,1 % à 1,5 % en poids. Ce constituant est choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le baryum, le strontium, le calcium, le magnésium, le béryllium et les
20 mélanges de ces divers métaux. Après leur préparation et leur calcination, on soumet les composites catalytiques de réformage à une réduction dans l'hydrogène en l'absence pratiquement absolue d'eau. La réduction peut être exécutée correctement "in situ", et elle constitue alors une phase intégrée d'une sé-
25 quence de mise en marche ou d'amorçage, pourvu que l'on prenne la précaution de déshydrater préalablement le système réactionnel pour le ramener à un état pratiquement anhydre. On peut améliorer les opérations de réformage catalytique en soumettant le composite réduit à une opération de pré-sulfuration
30 pour y incorporer de 0,05 % à 0,5 % en poids de soufre, calculé sous forme d'élément.

La différence de caractéristiques d'activité et de stabilité peut être obtenue par modification des propriétés physiques, des propriétés chimiques ou de ces deux catégories de
35 propriétés. Les premières comprennent la densité apparente, le diamètre des pores (diamètre nominal) et la surface spéci-

fique, généralement mesurée en m^2/g de catalyseur. Les variations de composition chimique offrent une grande diversité de caractéristiques d'activité et/ou de stabilité, et on préfère donc agir sur cette composition chimique. Si l'on considère
5 tout d'abord le support fait d'un oxyde minéral réfractaire, l'emploi de l'alumine seule, comparée à un support contenant environ 20 % en poids de silice, donnera lieu à une différence d'activité et de stabilité même si l'on utilise la même concentration de métal noble du groupe VIII et d'halogène. Pour
10 abrégier et clarifier l'exposé, on limitera la discussion donnée ci-après aux catalyseurs de réformage qui utilisent un support entièrement composé d'alumine et qui utilise le chlore en qualité de constituant halogène. Il va de soi que l'invention ne doit pas être considérée comme limitée à ces substan-
15 ces.

Lorsque les composites catalytiques contiennent tous deux du platine en qualité de constituant métallique du groupe VIII, on peut obtenir la variation de caractéristiques d'activité et de stabilité (caractéristiques A/S) en modifiant la
20 concentration du platine. Ainsi, un composite comprenant de l'alumine, 0,9 % de chlore et 0,75 % en poids de platine possèdera des caractéristiques combinées A/S différentes de celles d'un composite composé d'alumine, de 0,9 % de chlore et de 0,375 % de platine. De même, un catalyseur platine/alumine con-
25 tenant 1,0 % en poids de chlore possèdera des caractéristiques combinées A/S différentes de celles d'un catalyseur sensiblement exempt de chlore. D'un autre côté, on peut également faire varier les caractéristiques A/S en modifiant la concentration de chlore. En outre, un premier catalyseur peut contenir du
30 platine comme unique constituant métallique du groupe VIII tandis qu'un deuxième catalyseur peut contenir à la fois du platine et de l'iridium. Les composites bi-métalliques ont des caractéristiques différentes de celles des composites mono-métalliques et de celles des composites tri-métalliques ou tétra-
35 métalliques.

De même, un catalyseur contenant du platine, du vana-

dium et du chlore combinés à de l'alumine possèdera des caractéristiques A/S différentes de celles d'un catalyseur identique mais qui ne contient pas de vanadium. Un catalyseur platine/alumine/chlore possèdera des caractéristiques différentes de celles d'un catalyseur palladium/alumine/chlore. Lorsque le composite catalytique contient le même constituant métallique du groupe VIII et la même concentration de chlore, on peut obtenir la différence en utilisant le même modificateur mais avec des concentrations différentes. Le fait de soumettre ou de ne pas soumettre un catalyseur calciné et réduit à un traitement de sulfuration avant de l'utiliser affecte également les caractéristiques A/S de ce catalyseur, comme le fera une différence de concentration du soufre dans un catalyseur dont les autres constituants et concentrations sont identiques. Il va de soi qu'aucune technique particulière n'est essentielle pour le procédé suivant l'invention, sauf que les caractéristiques A/S, bien que déterminées, sont différentes.

En bref, l'invention utilise deux réacteurs séparés dans chacun desquels les particules de catalyseur descendent par gravité. Chacun de ces réacteurs est intégré avec sa propre tour de régénération, dans laquelle les particules de catalyseur descendent également par gravité. Chaque réacteur contient un catalyseur qui possède des caractéristiques d'activité et de stabilité différentes de celles du catalyseur contenu dans l'autre réacteur. Les particules de catalyseur sont au moins périodiquement extraites de chacun des réacteurs et introduites dans la tour de régénération correspondante. La régénération s'effectue en mettant les particules désactivées en contact avec de l'air, un halogène et de la vapeur d'eau, cette phase étant suivie d'une opération de séchage dans de l'air pratiquement exempt d'humidité. Les particules de catalyseur peuvent être soumises à une technique de réduction soit dans une cuve séparée, soit dans des cuves individuelles respectivement intégrées aux divers réacteurs. De toute façon, les particules régénérées et séchées sont introduites au moins périodiquement dans les réacteurs. La technique précise utili-

sée pour la régénération du catalyseur et le reconditionnement (réajustement de l'halogène) ne constitue pas une caractéristique essentielle de l'invention, et on pourra appliquer n'importe lequel des procédés de la technique antérieure qui utilise des combinaisons d'air, de vapeur d'eau et d'halogène.

En ce qui concerne les deux réacteurs, chacun comprend au moins une zone de réaction. Pour la mise en oeuvre de l'invention les réacteurs peuvent être réalisés sous un grand nombre de différences de configurations. Par exemple, un réacteur peut contenir deux ou trois zones de réaction distinctes tandis que le deuxième réacteur est composé d'une ou deux zones distinctes. Ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, les zones de réaction contiennent des quantités de catalyseur variables, qui croissent généralement dans le sens de l'écoulement du courant de réactifs. Etant un processus endothermique dans son ensemble, le réformage catalytique exige un réchauffage entre étages ; le nombre précis de zones de réaction distinctes et la répartition du catalyseur sont donc principalement choisis en fonction des caractéristiques physiques et chimiques de la charge de matière première fraîche et des résultats finaux estimés relatifs à la distribution des réactions et à la chaleur de réaction totale. Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, le réformage catalytique comprend quatre réactions principales dont le résultat global est une diminution de la température ou endothermicité. Si l'on considère, à titre illustratif, un ensemble à quatre zones de réaction dans lesquelles la distribution du catalyseur est de 10,0 %, 15,0 %, 25,0 % et 50,0 %, la zone de réaction initiale sert à déshydrogéner pratiquement la totalité des hydrocarbures naphthéniques pour former des aromatiques, ce qui constitue une réaction fortement endothermique. Dans la deuxième zone de réaction, qui s'effectue après un réchauffage intermédiaire qui relève la température de l'effluent de la première zone, les naphthènes restants sont déshydrogénés et il se produit une déshydrocyclisation des paraffines produisant des aromatiques, ces réactions étant également endothermiques. Cette déshydrocyclisa-

tion se produit également dans la troisième zone de réaction, en supplément de l'isomérisation des paraffines normales en leurs contreparties isomères. Il se produit une certaine isomérisation dans la quatrième zone de réaction, en même temps que l'hydrocraquage des paraffines à longue chaîne transformant ces dernières en paraffines d'un poids moléculaire plus bas et normalement liquides. Le principe de l'invention, qui consiste à utiliser deux composites catalytiques différents, appliqué en combinaison avec un procédé continu de réformage catalytique et de régénération du catalyseur, dans lequel les particules de catalyseur circulent par gravité, intensifie encore les nombreux avantages de ce dernier procédé et permet d'ajuster sur mesure le procédé aux caractéristiques de la matière première et aux résultats désirés.

Pour décrire plus complètement le principe de l'invention et le procédé de réformage catalytique réalisé, on se reportera au dessin annexé, dont la Fig. unique illustre un ou plusieurs modes d'exécution. La présentation de l'invention se fera en regard d'un schéma simplifié qui ne montre que les principaux éléments de l'installation. Ces éléments sont : un réacteur I à deux zones de réaction superposées ; sa tour de régénération I, qui comporte une trémie 1 de séparation du catalyseur ; un réacteur II à deux zones de réaction, et sa tour de régénération II qui comporte une trémie 45 de séparation du catalyseur. On a omis de représenter sur les dessins les détails tels que les pompes et compresseurs, réchauffeurs et refroidisseurs, condenseurs, échangeurs de chaleur et circuits de récupération de la chaleur, lignes d'amorçage, robinetterie et autres organes analogues, du fait qu'ils ne sont pas essentiels à une claire compréhension des techniques mises en oeuvre.

Le dessin représente plus particulièrement un réacteur I à zones superposées qui comprend deux zones de réaction distinctes 5 et 6 dans chacune desquelles est logé un composite catalytique comprenant de la gamma-alumine, 0,95 % en poids de chlore combiné et environ 0,75 % en poids de platine, ce com-

posite étant présenté en grains de 1,6 mm de diamètre nominal. Si l'on note les caractéristiques du catalyseur sur une notation de 1 à 10, ce catalyseur possède une activité d'environ 8 et une stabilité d'environ 6. Un catalyseur différent, composé de gamma alumine, de 0,95 % en poids de chlore combiné et de 0,375 % en poids de platine, également en grains d'un diamètre nominal de 1,6 mm et pré-sulfuré à un niveau de soufre de 0,25 % en poids, est disposé dans les zones de réaction 64 et 65 du réacteur II à zones superposées ; ce catalyseur présente un niveau d'activité de 4 et un niveau de stabilité d'environ 9. Dans cette forme de réalisation représentée, la matière première fraîche entre donc tout d'abord en contact avec le composite catalytique possédant une activité relativement élevée et une stabilité relativement basse et, ensuite, avec le composite possédant une activité relativement basse et une stabilité relativement élevée. Dans certaines situations, qui comportent principalement des considérations de caractéristiques de la matière première et de chaleur de réaction totale, les composites peuvent être inversés, c'est-à-dire que l'on fait passer la matière à traiter tout d'abord sur le catalyseur à basse activité et haute stabilité puis sur le catalyseur à haute activité et basse stabilité. La matière d'alimentation, bouillant dans l'intervalle de points d'ébullition du naphta, en mélange avec une phase vapeur recyclée riche en hydrogène, est introduite au moyen d'une conduite 59 dans une zone 4 de retenue du catalyseur et de pré-réduction. Ce type de cuve, dans lequel le catalyseur est disposé dans une partie centrale 20 tandis que le courant de réactifs d'alimentation circule dans la région annulaire délimitée par une cuve cylindrique 21 et par la surface interne de la zone 4, est du type décrit dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3 706 536. Le rapport molaire de l'hydrogène à l'hydrocarbure est d'environ 6,0 : 1,0, la pression est d'environ 7,8 atm. et la vitesse spatiale horaire du liquide est d'environ 1,5, calculée sur la base de la quantité totale de catalyseur contenue dans les quatre zones de réaction 5, 6, 64 et 65. Avant de pénétrer dans

la zone 4 de retenue du catalyseur, le courant d'alimentation combiné composé d'hydrogène et d'hydrocarbure est réchauffé à un niveau de température tel que la température à l'entrée de la zone de réaction 5 soit d'environ 510 °C. Le courant réactif pénètre latéralement et radialement de l'espace annulaire compris entre la surface interne de la zone de réaction 5 et la paroi poreuse 23 de retenue du catalyseur dans le lit de catalyseur 22 de forme annulaire, il traverse ce lit et pénètre dans le tube central perforé 24, d'où l'effluent constituant le produit résultant est extrait au moyen de la conduite 60.

Après avoir traversé un réchauffeur intermédiaire (non représenté) intercalé entre les zones de réaction, l'effluent produit poursuit son trajet par la conduite 60 et est introduit par cette conduite dans la zone de réaction 6. Le courant réactif traverse à nouveau latéralement et radialement le lit de catalyseur 25 de forme annulaire qui est délimité par la paroi poreuse 26 de retenue du catalyseur et par le tube central perforé 27. L'effluent formé par le produit de la réaction passe par l'orifice de sortie 28 et par la conduite 29, est réchauffé puis introduit par cette conduite dans la zone 32 de retenue du catalyseur. De la même façon que dans le cas du réacteur I, les particules de catalyseur sortant de la tour de régénération II et pénétrant par l'orifice d'entrée 33 sont pré-chauffées et pré-réduites dans un segment de retenue 34 contenu dans le corps cylindrique 35.

La zone de réaction 64 contient également un lit de catalyseur 36 de forme annulaire qui est délimité par le tube central perforé 38 et par la paroi poreuse 37 de retenue du catalyseur et que le courant de réactifs traverse latéralement et radialement. La température d'entrée du courant réactif est de 510 °C. L'effluent constitué par le produit de la réaction qui sort de la zone de réaction 64 est extrait par la conduite 61, réchauffé à 510 °C et introduit dans la zone de réaction 65. Le courant réactif pénètre latéralement et radialement, de l'anneau extérieur délimité par la paroi poreuse 40 de retenue

du catalyseur et par la surface interne de la chambre de réaction, dans le lit de catalyseur 39 de forme annulaire, qu'il traverse pour pénétrer dans le tube central perforé 41. L'effluent constituant le produit final est extrait par l'orifice de sortie 62 et la conduite 63 et transporté par cette conduite à un refroidisseur/condenseur et à des appareils de séparation (non représentés) pour donner naissance au produit normalement liquide et à une phase vapeur riche en hydrogène. Une partie de cette phase est évacuée de l'installation par un dispositif de réglage de la pression, le reste étant recyclé dans le réacteur I au moyen de la conduite 59.

En ce qui concerne les conduites d'effluent 60 et 61, dans une installation conçue pour la production industrielle, ces conduites partent du point extrême inférieur des tubes centraux perforés 24 et 38 respectivement. Ce n'est que pour la clarté et la simplicité du dessin qu'on les a représentées comme si elles partaient des côtés des zones de réaction 5 et 64.

Périodiquement, des particules de catalyseur régénérées sont transportées par la conduite élévatrice 17 et introduites dans la zone 4 de retenue du catalyseur et de préchauffage par l'orifice d'entrée 19. Les particules de catalyseur sont extraites du lit 20 à travers une série de conduites de transfert, qui sont en général au nombre d'environ six à environ seize, et introduites dans le lit de catalyseur annulaire 22. Les particules s'écoulent de ce lit par gravité, à travers une autre série de conduite de transfert, pour pénétrer dans le lit de catalyseur annulaire 25 de la zone de réaction 6. Les particules de catalyseur désactivées sont extraites de la zone de réaction inférieure 6 à travers des orifices de sortie 30 et des conduites 31. Ces particules sont introduites dans une cuve d'extraction des solides et de transport du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 856 662 mais qui n'est pas représentée sur le dessin. Les particules de catalyseur extraites sont transportées par une conduite élévatrice 2 à la trémie de séparation 1. Cette trémie de séparation sert à sépa-

rer les fines de catalyseur et autres particules du type des poussières, ces fines et poussières étant ensuite évacuées par la conduite 3, qui les envoie à une installation de récupération des métaux d'un type approprié.

5 Les particules de catalyseur sont extraites par l'orifice de sortie 7 et envoyées dans la tour de régénération I par des conduits de transfert 8. Dans cette tour, les particules de catalyseur désactivées sont disposées sous la forme d'un lit de catalyseur 9 de configuration annulaire qui est
10 défini par une paroi poreuse cylindrique 10 de retenue du catalyseur et par un tube central 11 d'évacuation des produits de la combustion. Un mélange d'air, de vapeur d'eau et d'un composé chloré est introduit par une conduite 12, mélangé avec
15 les gaz de fumée recyclés arrivant par la conduite 13 et introduit dans le segment supérieur de combustion du carbone et d'halogénéation de la tour de régénération I. Dans ce segment, le coke et les matières carbonées sont éliminés et la teneur en chlorure du composite catalytique est ramenée à son niveau d'origine. De l'air pratiquement sec est introduit dans la ré-
20 gion inférieure de la tour de régénération I, qui constitue le segment de séchage, au moyen d'une conduite 14, pour débarrasser les particules de catalyseur à peu près totalement de l'humidité résiduelle. Les produits de combustion et les gaz de fumée sont extraits par le tube central 11 et au moyen de
25 la conduite 18. Une partie de ces produits est déviée par la conduite 13 pour se combiner au mélange de vapeur d'eau, de composé chloré et d'air qui est introduit par la conduite 12 ; de cette façon, la dilution par les gaz de fumée peut être réglée de manière à maintenir le niveau d'oxygène dans le seg-
30 ment de combustion du carbone à environ un maximum de 2,0 % calculé sur une base molaire.

Les particules de catalyseur séchées et régénérées sont évacuées de la partie extrême inférieure 15 à travers l'orifice de sortie 16 et transportées par la conduite élévatrice 17
35 à la zone 4 de retenue du catalyseur. On utilise pour cette opération de transport un dispositif élévateur ou une cuve d'

extraction et de transport du catalyseur d'un type habituellement utilisé dans la technique antérieure.

De même, les particules de catalyseur désactivées et déficientes en chlorure sont extraites du réacteur II à travers plusieurs orifices de sortie 42 et par des conduites 43. Ces particules de catalyseur sont transportées par une conduite élévatrice 44 dans une trémie séparatrice 45, les fines et autres poussières étant évacuées par la conduite 46. Les particules de catalyseur sont évacuées à travers l'orifice de sortie 47 et introduites dans la tour de régénération II par des conduites de transfert 48, et elles sont disposées en un lit 49 de forme annulaire. Ce lit est délimité par un tube central 50 de transport des gaz de fumée et par une paroi poreuse 51 de retenue du catalyseur. On introduit dans le segment supérieur de combustion du carbone, au moyen d'une conduite 52, de l'air, de la vapeur d'eau et un composé chloré, en mélange avec des fumées ou produits gazeux de combustion recyclés, qui sont acheminés par la conduite 53. Ainsi qu'on l'a déjà indiqué à propos de la tour de régénération I, le coke et les autres matières carbonées sont séparés des particules de catalyseur par combustion, et la teneur en chlore est réglée à son niveau initial. Un courant d'air pratiquement sec est introduit dans le segment inférieur de séchage au moyen d'une conduite 54. Les produits de combustion gazeux sont évacués par le tube central 50 de gaz de fumée et par la conduite 58 ; au moins une partie de ces produits est déviée par la conduite 53 pour être recyclée dans le segment de combustion du carbone et d'ajustement de la teneur en halogène. Les particules de catalyseur régénérées, reconditionnées et pratiquement exempte d'humidité, sont extraites du segment extrême inférieur 55 à travers l'orifice de sortie 56 et transportées par une conduite élévatrice 57 à la zone 32 de retenue du catalyseur située à l'extrémité supérieure du réacteur II.

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

1 - Procédé de reformage catalytique d'une matière d'alimentation hydrocarbonée, caractérisé en ce qu'il comprend les phases successives suivantes : (a) on fait réagir ladite matière avec de l'hydrogène au contact d'un premier composite catalytique disposé dans un premier réacteur à travers lequel les particules de catalyseur descendent par gravité ; (b) on fait ensuite réagir l'effluent de ce premier réacteur au contact d'un deuxième composite catalytique disposé dans un deuxième réacteur à travers lequel les particules de catalyseur descendent par gravité, ce deuxième composite catalytique possédant des caractéristiques d'activité et de stabilité différentes de celles du premier composite catalytique ; (c) on extrait au moins périodiquement les particules de catalyseur désactivées du premier réacteur, et on introduit ces particules de catalyseur extraites dans une première tour de régénération à travers laquelle les particules de catalyseur descendent par gravité ; (d) on extrait au moins périodiquement les particules de catalyseur désactivées du deuxième réacteur, et on introduit ces particules de catalyseur extraites dans une deuxième tour de régénération à travers laquelle les particules de catalyseur descendent par gravité ; (e) on régénère les premières et deuxième particules de catalyseur dans les première et deuxième tours de régénération, en les mettant en contact dans ces tours avec de l'air, un halogène et de la vapeur d'eau, et on sèche les particules de catalyseur régénérées résultantes ; (f) on extrait les particules de catalyseur régénérées et séchées de ladite première tour de régénération, et on introduit au moins périodiquement ce premier composite catalytique régénéré dans le premier réacteur ; et (g) on extrait les particules de catalyseur séchées et régénérées de la deuxième tour de régénération, et on introduit au moins périodiquement ce deuxième composite catalytique régénéré dans le deuxième réacteur.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le premier réacteur comprend plusieurs zones de réaction,

le premier composite catalytique se déplaçant d'une zone à la suivante par gravité.

3 - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le deuxième réacteur comprend plusieurs zones de réaction et en ce que le deuxième composite catalytique se déplace d'une zone à la suivante par gravité.

4 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier et le deuxième composites catalytiques contiennent chacun au moins un premier constituant composé d'un métal noble du groupe VIII et un constituant halogène, mélangé à un oxyde minéral réfractaire, et en ce que la différence des caractéristiques d'activité et de stabilité est obtenue par des concentrations différentes en métal noble.

5 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier et le deuxième composites catalytiques contiennent chacun un constituant halogène, et en ce que la différence de caractéristiques d'activité et de stabilité est obtenue par une différence des concentrations en halogène.

6 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier et le deuxième composites catalytiques contiennent chacun un constituant métal noble du groupe VIII et au moins un modificateur métallique catalytique, et en ce que la différence des caractéristiques d'activité et de stabilité est obtenue par une différence des modificateurs catalytiques.

7 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le premier réacteur contient au moins deux zones de réaction distinctes et en ce que ledit deuxième réacteur est composé d'une seule zone de réaction.

8 - Procédé suivant l'une des revendications 4 et 6, caractérisé en ce que ledit constituant métal noble du groupe VIII est le platine.

22

9 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le premier et le deuxième réacteurs contiennent chacun deux zones de réaction distinctes.

1/1

