

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication :

0 153 891
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: 854002.51.5

(51)

Int. Cl.⁴: **C 10 G 59/02**

(22)

Date de dépôt: 15.02.85

(30)

Priorité. 23.02.84 FR 8402926

(43)

Date de publication de la demande:
04.09.85 Bulletin 85/36

(84)

Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL

(71)

Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)

(72)

Inventeur: Franck, Jean-Pierre
24, avenue Ivan Tourgueneff
F-78300 Bougival(FR)

(72)

Inventeur: Bournonville, Jean-Paul
43, rue des Groves Vauréal
F-95000 Cergy Pontoise(FR)

(54)

Procédé de reformage catalytique.

(57)

L'invention concerne un procédé de reformage catalytique effectué dans plusieurs réacteurs traversés en série par une charge d'hydrocarbures.

Le premier réacteur renferme un catalyseur acide à base d'alumine qui contient du platine et du rhénium, les autres réacteurs renfermant un catalyseur à base d'alumine qui contient du platine et un métal promoteur, choisi parmi l'étain, le thallium et l'indium.

EP 0 153 891 A1

Dans le domaine du reformage catalytique ou des réactions de production d'hydrocarbures aromatiques, on connaît l'impact apporté par les catalyseurs à base d'alumine renfermant, outre un métal noble du groupe VIII (généralement le platine), un métal promoteur qui est le rhénium (USP 3.415.737). On connaît aussi de nouvelles races de catalyseur à base d'un métal noble du groupe VIII (généralement le platine) et renfermant à titre de promoteur, par exemple de l'étain ou de l'indium ou du thallium à titre de métal promoteur (USP 3.700.588 USP 2.814.599).

Ces catalyseurs ont été testés et utilisés sur de très longues périodes, de l'ordre de l'année par exemple, et il s'est avéré que le catalyseur Platine-rhénium possède une excellente stabilité mais ne permet pas d'observer une sélectivité maximale dans l'obtention d'essences de bonne qualité. Inversement les catalyseurs platine-étain, ou platine-indium ou platine-thallium, permettent d'obtenir une excellente sélectivité mais la stabilité de ces catalyseurs laisse à désirer.

Il a donc paru judicieux d'utiliser des catalyseurs renfermant, outre du platine, les deux promoteurs à la fois, ~~c'est à dire~~ ^{/par exemple} du rhénium et de l'étain (USP 3.702.294). Or, avec ce type de catalyseur, il s'est en fait avéré d'une part que la sélectivité de ce type de

catalyseur restait inférieure à celle obtenue avec un catalyseur platine-étain ou platine-indium ou platine-thallium et d'autre part que la stabilité de ce catalyseur s'avérerait également moins bonne que celle du catalyseur platine-rhénium.

- 5 L'objet de l'invention permet d'obtenir des essences de qualité pendant de longues périodes (donc avec une bonne stabilité), avec une sélectivité très satisfaisante en mettant la charge d'abord au contact d'un catalyseur platine-rhénium puis au contact d'un catalyseur au platine, renfermant au moins un métal promoteur choisi dans
10 le groupe constitué par l'étain, l'indium et le thallium.

Le procédé de l'invention consiste à faire circuler une charge successivement à travers au moins trois lits fixes de catalyseur, le catalyseur du premier lit traversé par la charge (éventuellement également le catalyseur du deuxième lit traversé par la charge) renfermant :

- 15 (a) un support à base d'alumine.
- (b) 0,05 à 0,6% en poids de platine par rapport au support et de préférence 0,1 à 0,5%.
- (c) 0,005 à 3% en poids de rhénium par rapport au support, de préférence 0,07 à 2% et plus particulièrement 0,1 à 0,5%.
- 20 (d) 0,1 à 15% d'au moins un halogène en poids par rapport au support par exemple le chlore ou le fluor,

les catalyseurs du lit ou des autres lits fixes (identiques ou différents renfermant :

- (a) un support à base d'alumine.
- 25 (b) 0,05 à 0,6% en poids de platine par rapport au support et de préférence 0,1 à 0,5%.

(c) 0,05 à 3% en poids d'au moins un métal promoteur choisi parmi l'étain, l'indium, le thallium, de préférence 0,07 à 2% et en particulier 0,1 à 0,6%, avec éventuellement ajout de 0,005 à 0,3% d'iridium.

5 et (d) 0,1 à 15% d'au moins un halogène en poids par rapport au support, par exemple du chlore et du fluor,

la proportion pondérale du catalyseur renfermant du rhénium étant comprise entre 8 et 40% et de préférence entre 10 et 20% par rapport à la masse totale catalytique utilisée dans l'ensemble des lits cataly-
10 tiques.

A titre d'exemple, on pourra utiliser un réacteur unique comportant au moins trois lits distincts de catalyseur, le premier lit fixe catalytique traversé par la charge (lit supérieur dans le cas d'un courant descendant de charge ou lit inférieur dans le cas d'un courant
15 ascendant de charge) étant constitué du catalyseur au platine et au rhénium, les autres lits étant constitués de catalyseur renfermant du platine et au moins un métal promoteur choisi parmi le thallium, l'indium et l'étain : ces dits autres lits peuvent chacun contenir un promoteur différent.

20 Toujours à titre d'exemple, on peut utiliser au moins deux réacteurs en série, à lits fixes, placés côte à côte ou superposés, le premier réacteur à lit fixe traversé par la charge renfermant un ou plusieurs lits du catalyseur au platine et au rhénium, le ou les autres réacteurs renfermant un ou plusieurs lits de catalyseur renfermant du
25 platine et au moins un autre métal promoteur identique ou différent.

On pourra ainsi imaginer toutes sortes d'aménagements de lits catalytiques en série, l'essentiel selon l'invention étant que la charge traverse d'abord au moins un lit de catalyseur au platine et rhénium.

On pourra utiliser dans les zones catalytiques autres que
30 celle ou celles qui renferme du platine et du rhénium,

- du platine et de l'étain
- du platine et de l'indium
- du platine et du thallium
- du platine, de l'iridium et de l'indium
- 5 - du platine, de l'iridium et de l'étain

De préférence, on utilise le platine-étain, ou encore le platine, l'iridium et l'indium.

- S'il y a plusieurs lits (au moins deux lits) d'un catalyseur renfermant du platine, ledit métal ou lesdits métaux promoteur et ^{de l'iridium} éventuellement
- 10 on peut utiliser un même catalyseur dans ces lits mais également des catalyseurs différents dans chacun de ces lits. Ainsi, ces catalyseurs différents peuvent se différencier par la concentration métallique en platine, en promoteurs, en iridium, par la nature du promoteur, par la présence ou non d'iridium, par la concentration en halogène etc...

- 15 Dans les réactions de reforming, le manque de sélectivité se traduit généralement par un mauvais rendement dans la deshydrogénation des naphthènes en hydrocarbures aromatiques, par un craquage parasite des paraffines avec formation secondaire d'hydrocarbures oléfiniques qui seront à l'origine de la formation du coke. Le présent procédé permet
- 20 de deshydrogéner au maximum les hydrocarbures naphthéniques en hydrocarbures aromatiques, de minimiser le craquage des paraffines et ainsi de ne pas obtenir des hydrocarbures légers mais au contraire de les transformer également au maximum en hydrocarbures aromatiques. Ainsi conformément à l'invention dans la première zone de réaction où est utilisé un
- 25 catalyseur de stabilité excellente, on procède essentiellement à la deshydrogénation d'hydrocarbures, notamment des naphthènes en hydrocarbures aromatiques et dans les autres zones de réaction, du fait de la sélectivité permise par le choix approprié d'un catalyseur, on procède notamment à des réactions de cyclisation de paraffines sans craquer ces
- 30 dernières.

Exemple 1 :

On traite une charge ayant les caractéristiques suivantes :

distillation ASTM : 90 - 160°C

densité à 15°C : 0,741

5 composition :

hydrocarbures paraffiniques : 62% en volume

hydrocarbures naphténiques : 27% en volume

hydrocarbures aromatiques : 11% en volume

10 On traite la charge par de l'hydrogène dans des conditions opératoires équivalent, pour les catalyseurs utilisés, à des tests de vieillissement accéléré, ces conditions étant les suivantes :

Pression : 7 bars

Température : 500°C

$H_2/HC_{(molaire)}^2$

15 Débit horaire de charge liquide : 3 fois le volume total de catalyseur

La charge circule successivement à travers trois réacteurs en série, à lits fixes de catalyseur, le premier réacteur renfermant un catalyseur A et les second et troisième réacteurs renfermant chacun une
20 même quantité d'un catalyseur B.

Le catalyseur A représente en poids 15% des quantités totales de catalyseur utilisées dans les trois réacteurs (le catalyseur B représentant donc 85% en poids de la masse catalytique totale). Le catalyseur A renferme en poids 0,4% de platine et 0,3% de rhénium par rapport au
25 support du catalyseur qui est une alumine ayant une surface spécifique de 240 m²/g et un volume poreux de 0,57 cm³/g. Le catalyseur A renferme en outre 1,12% de chlore. (la surface spécifique et le volume poreux du catalyseur A sont respectivement 230 m²/g et 0,54 cm³/g).

Le catalyseur B renferme le même support d'alumine que le catalyseur A et contient en poids par rapport à ce support :

- 0,4% de platine
- 0,1% d'iridium
- 5 0,2% d'indium
- et 1,12% de chlore

(La surface spécifique et le volume poreux du catalyseur B sont respectivement $230 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$).

On donne dans le tableau I suivant, colonne 1, le bilan
10 global "matière" obtenu après 100 heures de fonctionnement. On donne également dans ce tableau, à titre comparatif, dans la colonne 1, le bilan matière obtenu en utilisant le seul catalyseur B dans les trois réacteurs.

Dans les figures 1 et 2, on donne respectivement le nombre
15 d'octane Research du reformat C_5^+ et le rendement d'hydrogène (% poids par rapport à la charge), en fonction du temps, pour quatre tests :

- (1) Utilisation du catalyseur A (platine-rhénium) dans les trois réacteurs (tracé ou courbe (1)).
- (2) Utilisation dans les trois réacteurs d'un catalyseur à base
20 de l'alumine utilisée précédemment renfermant : (tracé(2))
 - 0,4% de platine
 - 0,15% de rhénium
 - 0,15% d'étain
 - 1,12% de chlore
- 25 (3) Utilisation dans les trois réacteurs du catalyseur B (platine-indium-iridium) (tracé (3))

(4) Utilisation selon l'invention,

du catalyseur A (platine-rhénium) dans le premier réacteur
et du catalyseur B (platine-indium-iridium) dans les deux
autres réacteurs. (répartition pondérale : 15% de cataly-
seur A et 85% de catalyseur B) (tracé (4)).

TABEAU I

BILAN MATIERE APRES 100 h DE FONCTIONNEMENT (% poids)

	COLONNE 1 Catalyseur B dans les 3 réacteurs	COLONNE 2 Catalyseur A dans le premier réacteur Catalyseur B dans les 2 autres réact.
10		
15		

* précurseurs de coke

25 ** faible activité deshydrogénante

On notera que dans cet exemple, en utilisant du Pt-Re dans tous les réacteurs, on obtient un excellent NOR C_5^+ (courbe 1 de la figure 1) mais un rendement en hydrogène peu satisfaisant (courbe 1 de la figure 2) ; que l'emploi de Pt-Re-Sn améliore (par rapport à Pt-Re) le rendement en hydrogène (courbe 2 de la figure 2) au détriment d'une diminution importante (toujours par rapport à Pt-Re) du NOR C_5^+ (courbe 2 de la figure 1) ; que l'emploi de Pt-Ir-In donne un excellent rendement en hydrogène (courbe 3 de la figure 2) mais en contrepartie conduit à un NOR C_5^+ trop faible (courbe 3 de la figure 1) ; mais que le choix alors d'un catalyseur Pt-Re dans le premier réacteur (catalyseur que l'on a vu ci-dessus donner un mauvais rendement en hydrogène) utilisé conjointement avec un catalyseur Pt-Ir-In dans les deux autres réacteurs (catalyseur que l'on a vu ci-dessus donner un NOR C_5^+ décevant) permet d'obtenir d'une part un NOR C_5^+ très satisfaisant (courbe 4 de la figure 1) mais également un rendement très satisfaisant en hydrogène (courbe 4 de la figure 2).

Exemple 2 :

On opère comme dans l'exemple 1 en remplaçant le catalyseur B (Pt - In - Ir) par un catalyseur C renfermant :

0,4% de platine
0,3% d'étain
et 1,12% de chlore

Le nombre d'octane et le rendement en hydrogène sont donnés respectivement dans les figures 3 et 4 en fonction du temps :

Courbe (1) avec le catalyseur A (Pt-Re déjà employé dans l'exemple 1) utilisé dans les trois réacteurs.

Courbe (2) avec le catalyseur Pt-Re-Sn (déjà employé dans l'exemple 1) utilisé dans les trois réacteurs.

Courbe (3) avec le catalyseur C (Pt-Sn) utilisé dans les trois réacteurs.

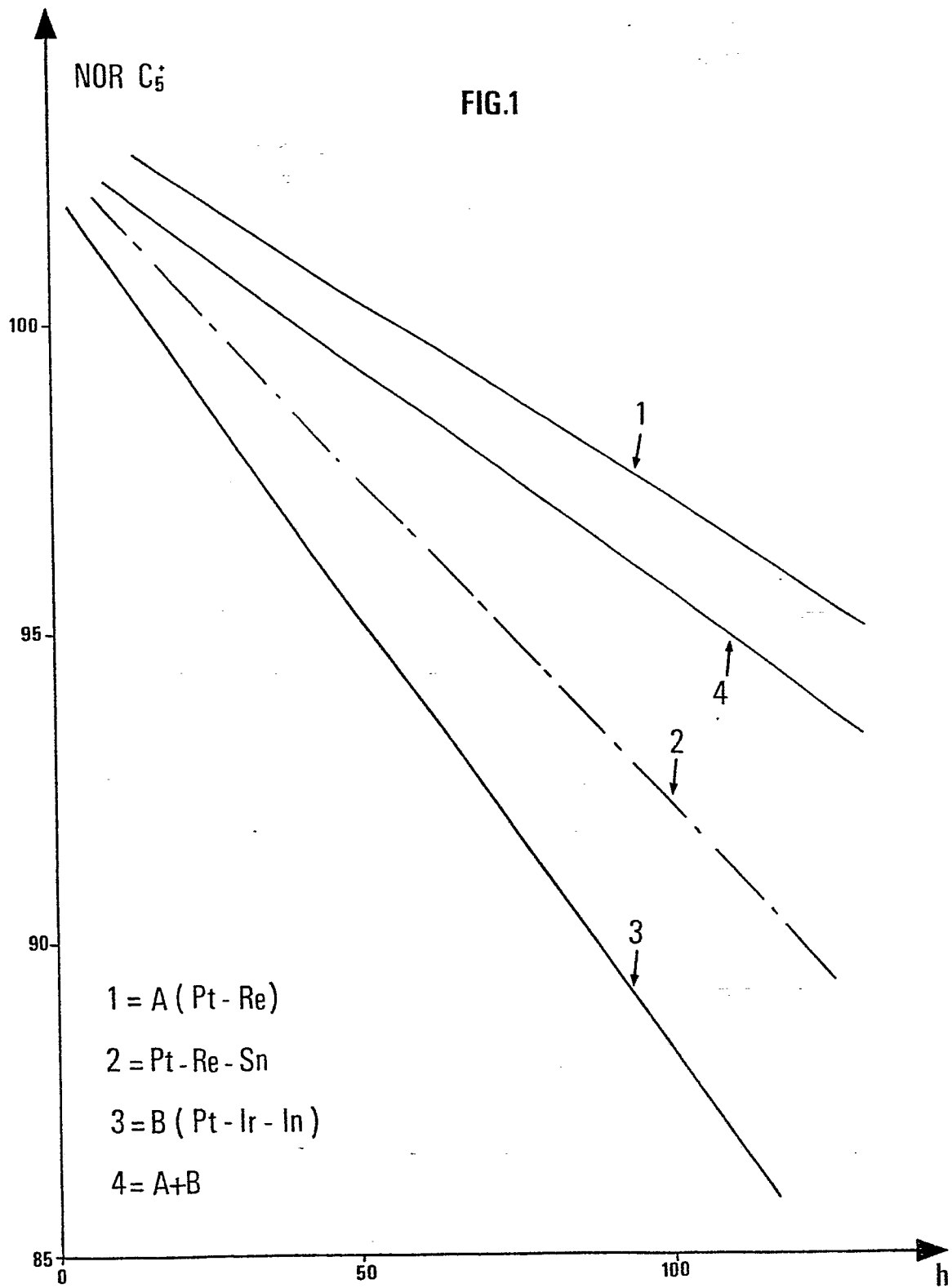
5 Courbes (4) avec utilisation successive du catalyseur A (dans le premier réacteur) et du catalyseur C dans les deux autres réacteurs (le catalyseur A représentant 15% en poids de la masse catalytique totale).

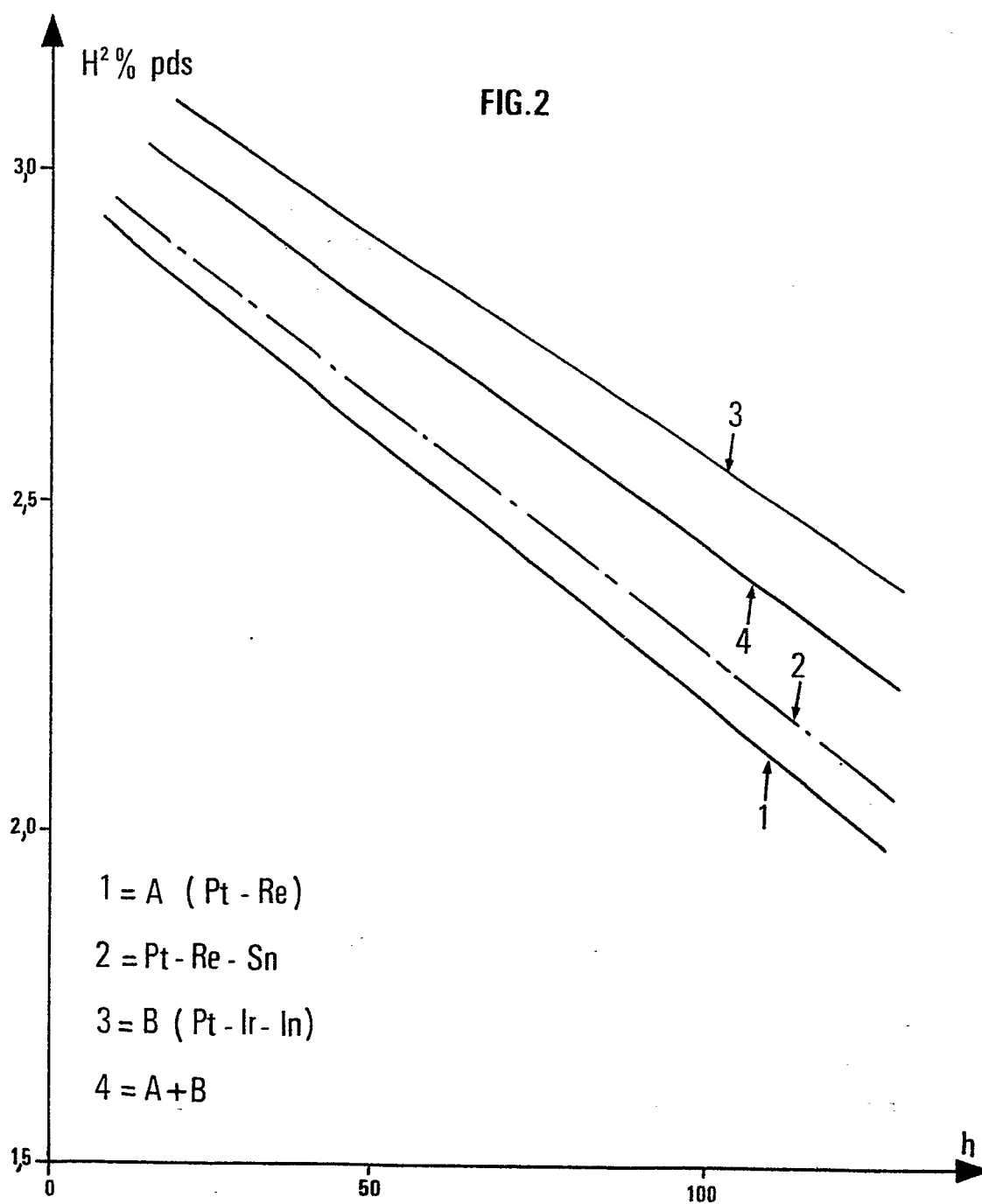
On notera dans cet exemple qu'en utilisant du Pt-Re dans tous
10 les réacteurs, on obtient un excellent NOR C_5^+ (courbe 1 de la figure 3) mais un rendement en hydrogène décevant (courbe 1 de la figure 4) ; que, comme au paragraphe précédent, l'emploi de Pt-Re-Sn améliore (par rapport à Pt-Re) le rendement en hydrogène (courbe 2 de la figure 4) au détriment d'une diminution importante (toujours par rapport à
15 Pt-Re) du NOR C_5^+ (courbe 2 de la figure 3) ; que l'emploi de Pt-Sn donne un excellent rendement en hydrogène (courbe 3 de la figure 4) mais en contrepartie donne un rendement en NOR C_5^+ insuffisant (courbe 3 de la figure 3) ; mais que le choix alors d'un catalyseur Pt-Re dans le premier réacteur (catalyseur que l'on a vu ci-dessus donner un
20 mauvais rendement en hydrogène) utilisé conjointement avec un catalyseur Pt-Sn dans les deux autres réacteurs (catalyseur que l'on a vu conduire à un mauvais rendement en NOR C_5^+) permet d'obtenir d'une part un NOR C_5^+ très satisfaisant (courbe 4 de la figure 3) mais également un rendement élevé en hydrogène (courbe 4 de la figure 4).

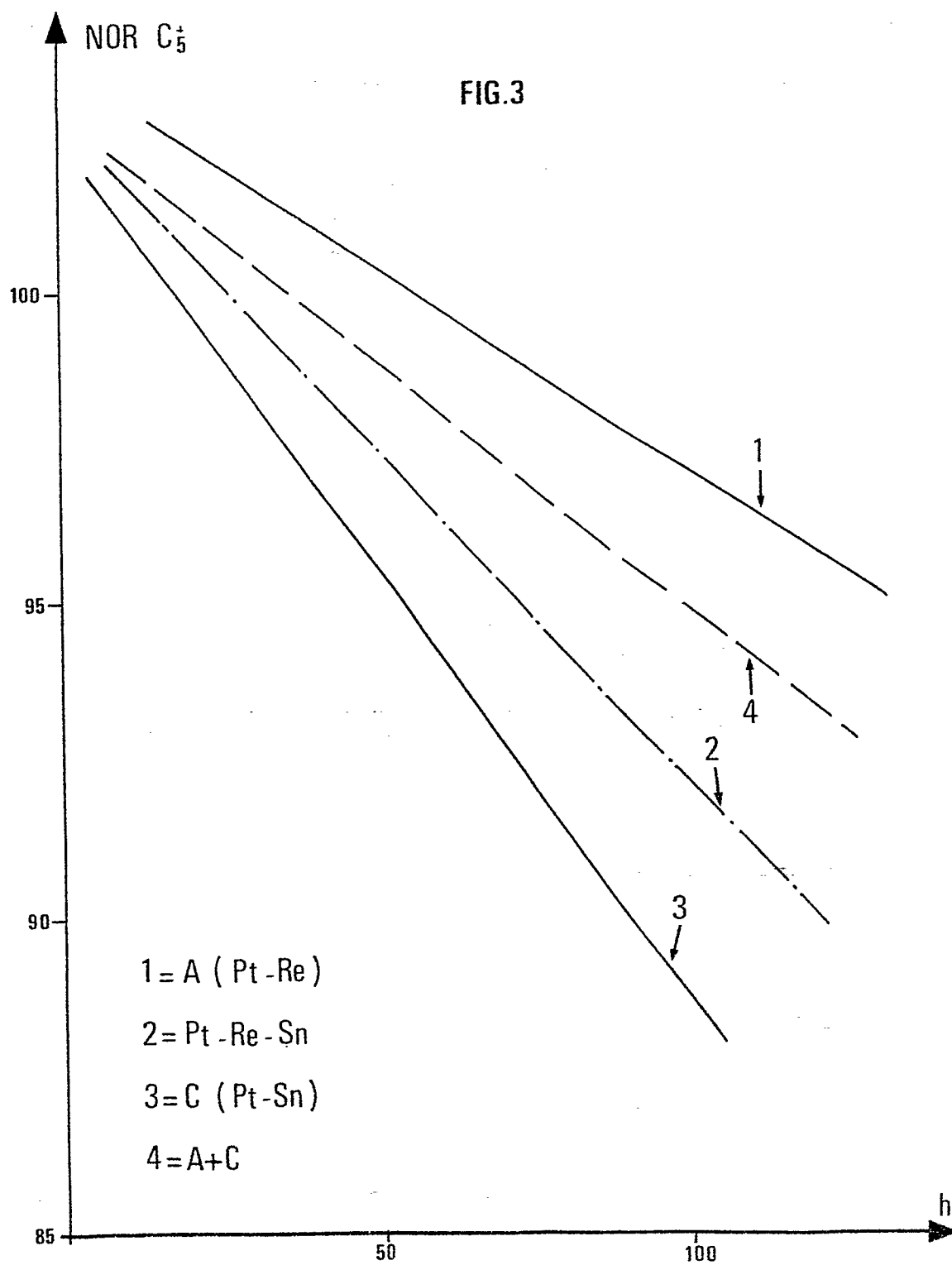
REVENDEICATIONS

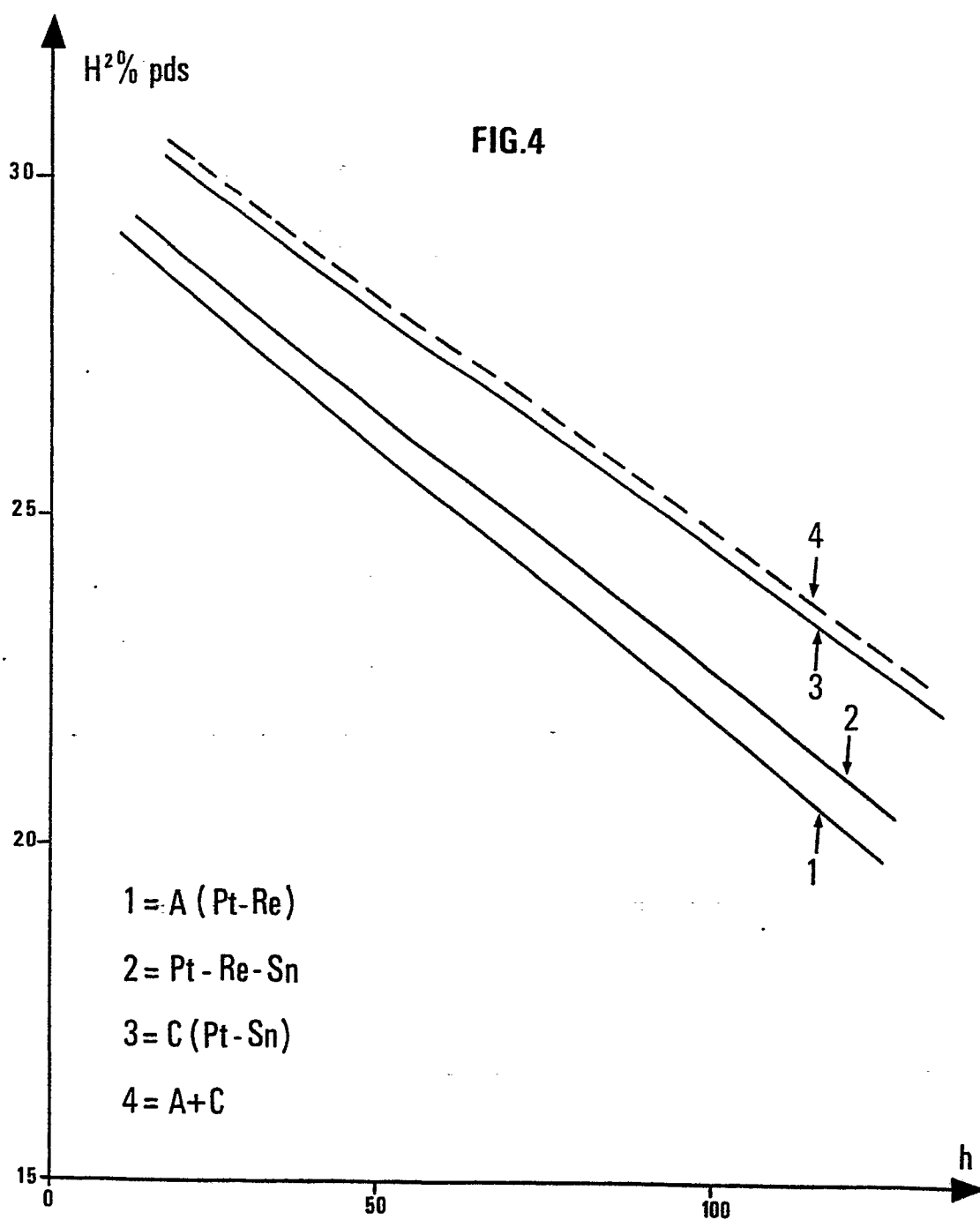
1. - Procédé de reformage catalytique consistant à faire circuler une charge successivement à travers au moins deux lits de catalyseur; le procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur du premier lit traversé par la charge renferme un support à base d'alumine et en
5 poids par rapport au support, 0,05 à 0,6 % de platine, 0,005 à 3 % de rhénium et 0,1 à 15 % d'au moins un halogène et en ce que les catalyseurs des autres lits, renferment chacun un support à base d'alumine et en poids par rapport au support, 0,05 à 0,6 % de platine, 0,05 à 3 % d'au moins un métal promoteur choisi dans le groupe
10 constitué par l'étain, le thallium et l'indium et 0,1 à 15 % d'au moins un halogène, la proportion pondérale du catalyseur renfermant du platine et du rhénium étant comprise entre 8 et 40 % par rapport à la masse totale catalytique utilisée dans l'ensemble des lits catalyti-
ques.
- 15 2. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le catalyseur du premier lit catalytique que rencontre la charge renferme, en poids par rapport au support d'alumine, 0,1 à 0,5 % de platine et 0,07 à 2 % de rhénium.
- 20 3. - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le catalyseur autre que celui du premier lit catalytique renferme, en poids par rapport à la charge, 0,1 à 0,5 % de platine et 0,07 à 2 % d'au moins un métal promoteur.
- 25 4. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la proportion pondérale du catalyseur du premier lit catalytique est comprise entre 10 et 20 % par rapport à la masse totale catalytique.
- 30 5. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur renfermant du platine et au moins un métal promoteur, renferme en outre 0,005 à 0,3 % d'iridium.

6. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit métal promoteur est l'étain.
- 5 7. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit métal promoteur est l'indium.
8. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit métal promoteur est le thallium.
- 10 9. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel il y a au moins deux lits du catalyseur renfermant du platine, un métal dit promoteur et éventuellement de l'iridium, les catalyseurs de ces deux lits étant différents les uns des autres soit par les concentrations en métaux ou en halogène, soit par la nature du métal promoteur, soit
15 par la présence ou non d'iridium, soit par plusieurs des aspects précités.











Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0153891
Numéro de la demande

EP 85 40 0261

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	FR-A-2 163 683 (STANDARD OIL) * Revendications 1-52; page 5, lignes 19-29 *	1-9	C 10 G 59/02
Y	GB-A-1 470 877 (ATLANTIC RICHFIELD) * Revendications 1-8, 12, 13; page 3, lignes 64-73 *	1-9	
Y	FR-A-2 144 985 (SOC. FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE) * Revendications 1-7; page 1, ligne 23 - page 2, ligne 5 *	1-5, 7-9	
Y	FR-A-2 130 881 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) * Revendications 1-4 *	1-6, 9	
D, Y	US-A-3 700 588 (WEISANG et al.) * Revendications 1-7 *	1, 6	C 10 G
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18-04-1985	Examineur MICHIELS P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			