

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 233 116
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN(21) Numéro de dépôt: **87400221.5**(51) Int. Cl.4: **C 10 G 59/02, C 10 G 35/09**(22) Date de dépôt: **30.01.87**(30) Priorité: **03.02.86 FR 8601551**(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, 4,
Avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**(43) Date de publication de la demande: **19.08.87**
Bulletin 87/34(72) Inventeur: **Franck, Jean-Pierre, 24, avenue Ivan
Tourgueneff, F-78300 Bougival (FR)**
Inventeur: **Bournonville, Jean-Paul, 43, rue des Groues
Vauréal, F-95000 Cergy Pontoise (FR)**(84) Etats contractants désignés: **BE DE ES FR GB GR IT NL**(54) **Procédé de reformage catalytique à travers au moins deux lits de catalyseur.**

(57) Procédé de reformage catalytique d'une charge d'hydrocarbures dans lequel la charge traverse successivement au moins deux lits de catalyseurs, le premier lit traversé par la charge étant un lit d'un premier catalyseur à base d'un support contenant du platine, du rhénium et au moins un halogène et au moins le dernier lit traversé par la charge étant un lit mobile d'un deuxième catalyseur à base d'un support contenant du platine et au moins un métal additionnel M choisi dans le groupe formé par l'étain, le gallium, le germanium, l'indium, le plomb et le thallium et au moins un halogène, ledit métal M ayant été introduit sur le support à l'aide d'un composé organométallique et la proportion pondérale dudit deuxième catalyseur étant de 25 à 55% par rapport à la masse totale catalytique utilisée dans l'ensemble des lits catalytiques. La charge traverse successivement de préférence au moins deux lits fixes du premier catalyseur et au moins un lit mobile du deuxième catalyseur, et le support des deux catalyseurs est de préférence de l'alumine.

Le procédé permet d'obtenir des essences de qualité (nombre d'octane recherche supérieur à 95) pendant de longues périodes.

EP 0 233 116 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 (US-A-3.415.737). On connaît aussi d'autres types de catalyseur à base d'un métal noble du groupe VIII (généralement le platine) et renfermant à titre de métal promoteur, par exemple de l'étain, du plomb, de l'indium, du gallium ou du thallium. (US-A-3.700.588, US-A-2.814.599).

10 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
15 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, par exemple du rhénium et de l'étain (US-A-3.702.294) ou du rhénium et de l'indium. Or, avec ce
20 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'avérait également moins bonne que celle du catalyseur platine-rhénium.

25 L'objet de l'invention est un procédé amélioré de reformage catalytique d'hydrocarbures qui permet d'obtenir des essences de qualité pendant de longues périodes (donc avec une bonne stabilité) et avec une sélectivité très satisfaisante.

Ce procédé consiste à faire circuler la charge d'hydrocarbures dans des conditions de réformage, au contact d'un premier catalyseur puis d'un second catalyseur et à recueillir ensuite le produit de réformage ; dans ce procédé ledit premier catalyseur, 5 disposé en au moins un lit fixe ou mobile, comprend (a) un support, (b) au moins un métal noble de la famille du platine, l'un au moins de ces métaux nobles étant le platine, (c) du rhénium et (d) au moins un halogène et ledit second catalyseur, différent du premier catalyseur et disposé en au moins un lit mobile, renferme (a) un support, (b) au 10 moins un métal noble de la famille du platine, l'un au moins de ces métaux nobles étant le platine, (c) au moins un métal additionnel M choisi dans le groupe constitué par l'étain, le gallium, le germanium, l'indium, le plomb et le thallium et (d) au moins un halogène ; ledit métal M ayant été introduit sur le support à l'aide d'une solution 15 dans un solvant organique d'au moins un composé organique choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbylmétaux, les halogénohydrocarbylmétaux et les complexes polycétoniques dudit métal M et la proportion pondérale dudit deuxième catalyseur étant généralement de 25 à 55 % par rapport à la masse catalytique totale.

20

Dans une forme avantageuse de l'invention la charge d'hydrocarbures traversera successivement au moins deux lits distincts dudit premier catalyseur, la masse catalytique de l'ensemble de ces lits dudit premier catalyseur, représentant de 45 à 75 % en poids de 25 la masse totale catalytique utilisée dans l'ensemble des lits catalytiques. Ainsi dans une forme préférée de réalisation de l'invention la charge traverse successivement deux lits distincts dudit premier catalyseur, ledit premier lit contenant une masse catalytique représentant environ 1/3 de la masse catalytique totale 30 dudit premier catalyseur c'est-à-dire environ 15 à 25 % en poids de la masse totale catalytique utilisée dans l'ensemble des lits catalytiques.

Généralement l'agencement selon la présente invention dans lequel le premier catalyseur opère à faible sévérité (nombre d'octane recherche (NOR) du produit obtenu à la sortie du premier lit et de préférence des deux premiers lits de 85 à 95 et plus particulièrement de 87 à 92) et dans lequel le deuxième catalyseur est placé dans un réacteur à régénération continue du catalyseur et fonctionne à haute sévérité, permet d'obtenir un réformat final ayant un NOR élevé, en général supérieur à 95 et dans la majorité des cas supérieur à 98.

L'ensemble des réacteurs fonctionne de préférence à faible pression de manière à tirer avantage des gains de rendement que l'on peut attendre en opérant à basse pression.

La pression est généralement de 0,5 à 2,5 MPa et plus avantageusement de 0,7 à 1,2 MPa.

Le premier catalyseur utilisé dans le premier lit et de préférence dans les deux premiers lits traversés par la charge renferme :

a) Un support choisi généralement parmi les oxydes des métaux des groupes II, III et/ou IV de la classification périodique des éléments, tels que par exemple, les oxydes de magnésium, d'aluminium, de titane, de zirconium, de thorium ou de silicium, pris seuls ou en mélange entre eux ou avec des oxydes d'autres éléments de la classification périodique, tel que par exemple le bore. On peut aussi utiliser du charbon. On peut également utiliser des zéolithes ou tamis moléculaires de type X ou Y, ou de type mordénite, faujasite ou de type ZSM-5, ZSM-4, ZSM-8 etc... ainsi que les mélanges d'oxydes de métaux des groupes II, III et/ou IV avec du matériel zéolitique.

- 5 b) Généralement de 0,01 à 2 % en poids d'au moins un métal noble de la famille du platine par rapport au support, le platine étant toujours présent, de préférence 0,05 à 0,8 % et plus particulièrement 0,1 à 0,6 % en poids.
- c) Généralement de 0,005 à 3 % en poids de rhénium par rapport au support, de préférence 0,05 à 2 % et plus particulièrement 0,1 à 0,6 % en poids.
- 10 d) Généralement 0,1 à 15 % d'au moins un halogène, en poids par rapport au support, de préférence 0,5 à 3 % et plus particulièrement 0,9 à 2,5 % en poids.

15 Le deuxième catalyseur employé dans au moins le dernier lit catalytique traversé par la charge renferme :

- a) Un support identique ou différent de celui du premier catalyseur, choisi généralement parmi les supports cités ci-dessus pour le premier catalyseur.
- 20 b) Avantageusement de 0,01 à 2 % en poids d'au moins un métal noble de la famille du platine par rapport au support, le platine étant toujours présent, de préférence 0,05 à 0,8 % et plus particulièrement 0,1 à 0,6 % en poids.
- 25 c) Avantageusement de 0,05 à 3 % en poids d'au moins un métal additionnel ou promoteur M, de préférence 0,07 à 2 % et en particulier 0,1 à 0,6 %.
- 30 d) Généralement 0,1 à 15 % d'au moins un halogène, en poids par rapport au support, de préférence 0,5 à 3 % et plus particulièrement 0,9 à 2,5 % en poids. La proportion pondérale du deuxième catalyseur est généralement de 25 à 55 % par rapport à la masse totale catalytique utilisée dans l'ensemble des lits catalytiques et de préférence de 40 à 55 %.

Le premier catalyseur représente alors de 45 à 75 % en poids et de préférence de 45 à 60 % en poids par rapport à la masse totale catalytique utilisée dans l'ensemble des lits catalytiques ; ce premier catalyseur est de préférence réparti en au moins deux lits distincts, le premier lit représentant généralement environ 15 à 25 % en poids et de préférence environ 15 à 20 % par rapport à la masse catalytique totale utilisée dans l'ensemble des lits catalytiques et le deuxième lit représentant généralement, par rapport à cette même masse totale, environ 30 à 50 % en poids et de préférence environ 30 à 40 % en poids.

Il est bien connu de l'Homme du métier que les réactions de réformage sont fortement endothermiques ; il sera donc préférable d'opérer, dans des réacteurs adiabatiques, avec un réchauffage entre chaque réacteur, ou entre chaque lit catalytique traversé par la charge, et en particulier on préférera utiliser au moins deux lits distincts du premier catalyseur contenant du platine et du rhénium et effectuer un réchauffage de la charge avant de la faire passer sur le deuxième lit de ce premier catalyseur.

A titre d'exemple on pourra utiliser l'un des agencements suivants :

- deux réacteurs en série, le premier réacteur contenant deux lits fixes du premier catalyseur contenant du platine et du rhénium, le deuxième réacteur, à régénération continue de catalyseur contenant un lit mobile du deuxième catalyseur renfermant du platine et au moins un métal additionnel M,
- trois réacteurs en série, les deux premiers à lits fixes, placés côte à côte ou superposés renfermant chacun un ou plusieurs lits fixes du premier catalyseur contenant du platine et du rhénium, et le troisième réacteur à régénération continue de catalyseur contenant un lit mobile du deuxième catalyseur renfermant du platine et au moins un métal additionnel M.

Les divers agencements de lits catalytiques connus de l'Homme du métier, peuvent être envisagés ; l'un des points essentiels étant que la charge d'hydrocarbures traverse au moins un lit et de préférence au moins deux lits successifs du premier catalyseur contenant du platine et du rhénium. Le premier lit traversé par la charge sera très avantageusement un lit fixe du premier catalyseur renfermant du platine et du rhénium, et d'une façon préférée les deux premiers lits seront des lits fixes.

Pour les réactions de réformage ou de production d'hydrocarbures aromatiques on préfère généralement employer de l'alumine comme support des catalyseurs. L'alumine utilisée peut être de variété quelconque mais on utilisera généralement de l'alumine gamma cubique ou éta ou un mélange de ces deux variétés. Dans une forme préférée selon l'invention on emploiera le même support pour le premier et pour le deuxième catalyseur et on choisira de préférence de l'alumine de variété gamma cubique.

Le deuxième catalyseur utilisé dans le cadre de la présente invention contiendra avantageusement outre le platine, un autre métal noble du groupe VIII et de préférence de l'iridium. La quantité d'iridium sera avantageusement inférieure à 0,5 % en poids par rapport au support et généralement de 0,005 à 0,3 %.

On pourra utiliser avantageusement dans les zones catalytiques autres que celle ou celles renfermant le premier catalyseur contenant du platine et du rhénium, un deuxième catalyseur supporté contenant en plus d'un halogène les associations de métaux suivantes : platine-étain, platine-gallium, platine-germanium, platine-indium, platine-plomb, platine-thallium, platine-indium-étain, platine-iridium-germanium, platine-iridium-indium, platine-iridium-plomb, platine-iridium-étain.

D'une manière préférée on emploiera des catalyseurs contenant les associations platine-étain, platine-indium, platine-germanium,

platine-plomb et platine-iridium-indium. Les associations
les plus préférées sont platine-étain, platine-indium et
platine-iridium-indium .

5 En fait, dans les réactions de reforming, le manque de
sélectivité se traduit généralement par un mauvais rendement dans la
déshydrogénation des naphthènes en hydrocarbures aromatiques, par un
craquage parasite des paraffines avec formation secondaire
10 d'hydrocarbures oléfiniques qui seront à l'origine de la formation du
coke. Le présent procédé permet de déshydrogéner 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 transformer les paraffines également au
15 maximum en hydrocarbures aromatiques. Ainsi dans le ou de préférence
les deux premiers lits de réaction où est utilisé un catalyseur de
stabilité excellente, on procède essentiellement à la déshydrogénation
d'hydrocarbures, notamment des naphthènes en hydrocarbures aromatiques
et dans la dernière zone de réaction, du fait de la sélectivité
permise par le choix approprié du catalyseur, on procède notamment à
20 des réactions de cyclisation de paraffines sans craquer ces dernières.

Les catalyseurs de reformage catalytique employés dans la
présente invention sont généralement préparés selon des méthodes clas-
siques consistant à imprégner le support au moyen de solutions de com-
25 posés des métaux que l'on désire introduire. On utilise soit une solu-
tion commune de ces métaux, soit des solutions distinctes pour chaque
métal.

Quand on utilise plusieurs solutions, on peut procéder à des
30 séchages et/ou calcinations intermédiaires. On termine habituellement
par une calcination par exemple entre environ 450 et 1000°C, de préfé-
rence en présence d'oxygène libre, par exemple en effectuant un balayage
d'air.

Le platine (et éventuellement un autre métal noble de la famille du platine) peut être incorporé dans le support par imprégnation de ce support à l'aide d'une solution adéquate, aqueuse ou non, renfermant un sel ou un composé de métal noble.

5

Le platine est généralement introduit dans le support sous forme d'acide chloroplatinique ou sous forme de composés organiques de platine en particulier sous forme de complexes polycétoniques du platine par exemple d'acétylacétonate de platine, de complexes halogéno polycétoniques du platine, de complexes aminés du platine, de complexes halogénoaminés du platine et des sels de ces composés. On pourra en particulier employer des composés organiques du platine pour introduire ce métal sur le support du deuxième catalyseur.

15

Le rhénium peut être incorporé dans le support par imprégnation de ce support à l'aide d'une solution adéquate aqueuse renfermant un sel ou un composé de rhénium. Les deux précurseurs préférés sont le perrhénate d'ammonium et l'acide perrhénique.

20

L'halogène du catalyseur peut provenir de l'un des halogénures de métaux, si on introduit au moins l'un des métaux au moyen d'un halogénure, ou être introduit sous forme d'acide halogénhydrique, d'halogénure d'ammonium, d'halogène gazeux, ou de composés organiques halogénés. L'halogène sera de préférence le chlore ou le fluor. A titre d'exemple de composés utilisables pour introduire l'halogène on peut citer l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, le chlorure et le fluorure d'ammonium, le chlore gazeux, les hydrocarbures halogénés tels que le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le dichlorométhane, le dichloro-1,2 éthane et le dichloro 1, 1-éthane.

30

Le métal additionnel ou promoteur M est introduit dans le support du deuxième catalyseur au moyen d'une solution dans un solvant organique d'un composé organique de ce métal choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbylmétaux, les halogénohydrocarbylmétaux et les complexes polycétoniques des métaux.

35

Parmi les composés organiques des métaux on peut citer plus précisément les alkyles, les cycloalkyles, les aryles, les alkyaryles et les arylalkyles métaux des métaux M et les acétylacétonates des métaux M.

5

On peut également utiliser des composés organohalogénés des métaux M.

10

A titre de composés préférés on peut citer : le tétrabutylétain, le tétraméthylétain, le diphénylétain, le triéthylgallium, l'acétylacétonate de gallium, le triméthylindium, l'acétylacétonate d'indium, le tétrapropylgermanium, le diphénylgermanium, le tétraéthylplomb, le tétraphénylplomb, le triéthylthallium, le cyclopentadiénylthallium.

15

Le solvant d'imprégnation est choisi généralement dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques contenant de 6 à 12 atomes de carbone par molécule et par les hydrocarbures halogénés ayant de 1 à 12 atomes de carbone par molécule.

20

A titre d'exemple de solvants organiques on peut citer le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut également utiliser des mélanges des solvants définis ci-dessus.

25

Ainsi on a découvert que l'emploi d'un deuxième catalyseur sous forme d'un lit mobile pour au moins le dernier lit catalytique traversé par la charge, lorsque le métal additionnel M et éventuellement le métal noble de la famille du platine ont été introduits à l'aide d'un composé organique permettait le fonctionnement de l'unité pendant des périodes plus longues avec une sélectivité accrue par rapport aux réalisations de l'art antérieur. L'utilisation d'un deuxième catalyseur dont au moins le métal additionnel M a été introduit à l'aide d'un composé organique permet d'employer une proportion dudit

30

deuxième catalyseur, par rapport à l'ensemble de la masse totale catalytique utilisée dans l'unité, plus faible, ce qui constitue également un avantage important puisqu'il s'agit du catalyseur de plus faible stabilité.

5

Les catalyseurs utilisés dans le cadre de la présente invention sont de préférence à l'issue de leur préparation calcinés à une température de 450 à 1000°C environ et peuvent avantageusement subir avant leur mise en oeuvre, préalablement à leur introduction dans les réacteurs ou in-situ un traitement d'activation sous hydrogène à haute température, par exemple 300 à 500°C environ. La procédure de ce traitement sous hydrogène consiste par exemple en une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction choisie par exemple comprise entre 300 et environ 500°C et de préférence d'environ 350 à 480°C, suivie d'un maintien pendant environ 1 à environ 6 heures à cette température.

10

15

Il est également possible et cela est une solution préférée pour la préparation dudit deuxième catalyseur de procéder à l'incorporation sur le support d'au moins un métal noble de la famille du platine, l'un au moins de ces métaux nobles étant le platine, de procéder à une calcination et éventuellement à une réduction à l'hydrogène comme indiqué précédemment, puis alors de procéder à l'incorporation du ou des autres métaux et en particulier du métal additionnel M dans le cas dudit deuxième catalyseur, avec éventuellement, à l'issue de l'introduction du ou des autres métaux, calcination et éventuellement réduction du catalyseur obtenu.

20

25

Une méthode préférée de préparation dudit premier catalyseur contenant du platine et du rhénium consiste à opérer comme suit :

30

a) On imprègne le support à l'aide d'une solution acide contenant au moins un halogène, au moins un composé de platine et au moins un composé du rhénium.

b) On sèche la masse catalytique obtenue.

c) On calcine et éventuellement on réduit ensuite la masse catalytique obtenue.

5

On emploiera avantageusement à l'étape (a) une solution contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide chloroplatinique et de l'acide perrhénique.

10

Une première méthode préférée de préparation dudit deuxième catalyseur contenant du platine et au moins un métal additionnel M consiste à opérer comme suit :

15

a) On imprègne le support à l'aide d'une solution acide contenant au moins un halogène et renfermant du platine et éventuellement au moins un autre métal noble de la famille du platine.

b) On sèche la masse catalytique obtenue.

c) On calcine et éventuellement on réduit ensuite la masse catalytique obtenue.

20

d) On met en contact ladite masse avec un solvant hydrocarboné et avec ledit composé organique dudit métal additionnel M, par exemple en immergeant la masse dans un solvant, par exemple un solvant hydrocarboné, et en injectant ensuite dans le mélange obtenu une solution du composé organique dans un solvant, par exemple un solvant hydrocarboné, et par exemple celui dans lequel ladite masse a été immergée.

25

e) On élimine le solvant et on sèche la masse catalytique.

d) On calcine et éventuellement on réduit ensuite la masse catalytique obtenue avant sa mise en contact avec la charge d'hydrocarbures et l'hydrogène.

30

Une deuxième méthode préférée de préparation dudit deuxième catalyseur contenant du platine et au moins un métal additionnel M consiste à opérer comme suit lorsque le métal noble de la famille du platine est introduit à l'aide d'un composé organique :

- a) On imprègne le support à l'aide d'une solution contenant au moins un composé organique du platine et éventuellement au moins un composé organique d'un autre métal noble de la famille du platine.
- b) On sèche la masse catalytique obtenue.
- 5 c) On calcine la masse catalytique sèche obtenue en présence d'un composé organique halogéné de manière à fixer la quantité d'halogène souhaitée sur le support et éventuellement on réduit ensuite la masse catalytique obtenue.
- 10 d) On met en contact ladite masse avec un solvant hydrocarboné et avec ledit composé organique dudit métal additionnel M, par exemple en immergeant la masse dans un solvant par exemple un solvant hydrocarboné et en injectant ensuite dans le mélange obtenu une solution du composé organique dans un solvant par exemple un solvant hydrocarboné et par exemple celui dans lequel ladite masse a été immergée.
- 15 e) On élimine le solvant et on sèche la masse catalytique.
- d) On calcine et éventuellement on réduit ensuite la masse catalytique obtenue avant sa mise en contact avec la charge d'hydrocarbures et l'hydrogène.

On commence les opérations de réformage en réglant, dans les conditions opérationnelles, les débits d'hydrogène et d'alimentation ainsi que la température et la pression. Les conditions générales du réformage sont bien connues de l'Homme du métier, généralement le réformage catalytique est effectué à une température de 400 à 600° C, sous une pression absolue de 0,1 à 3,5 MPa, avec une vitesse horaire (VVH) de 0,1 à 10 volumes de charge par volume de catalyseur et par heure, et un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures (H_2/HC) de 1:1 à 20:1. Les conditions préférées sont : température 460 à 580° C, pression 0,5 à 2,5 MPa et plus avantageusement 0,7 à 1,2 MPa, VVH de 1 à 10 et plus avantageusement de 1 à 6 et H_2/HC de 2:1 à 10:1. La charge d'hydrocarbures est généralement un naphta distillant entre environ 60° C et environ 220° C, en particulier un naphta de distillation directe.

Les exemples suivants non limitatifs illustrent l'invention :

EXEMPLE 1 :

On se propose de traiter une charge ayant les caractéristiques suivantes :

- Densité à 15°C : 0,741
- 5 - Distillation ASTM : (°C)
 - . PI : 90
 - . 50 % : 118
 - . 90 % : 148
 - . PF : 159
- 10 - Composition : (% poids)
 - . hydrocarbures paraffiniques : 58,9
 - . hydrocarbures naphténiques : 28,4
 - . hydrocarbures aromatiques : 12,7.

15 La charge est traitée, en présence d'hydrogène, dans des conditions opératoires représentatives d'un fonctionnement typique en vue de maximiser le rendement en essence C_5^+ et la production d'hydrogène et d'obtenir un reformat dont l'indice d'octane recherche est égal à 98. Ces conditions opératoires sont les suivantes :

- Pression totale (bar) : 10 (1 MPa)
- 20 - Rapport hydrogène/hydrocarbures : 3 (mole/mole)
- Vitesse spatiale volumique (V_{VH}) : 3 fois le volume total de catalyseur.

25 La charge circule successivement à travers 3 réacteurs en série. Les deux premiers réacteurs renfermant chacun un lit fixe de catalyseur A et le troisième réacteur avec régénération continue du catalyseur renferme un lit mobile de catalyseur de type B.

30 Le catalyseur A représente 50 % en poids des quantités totales de catalyseur utilisées dans les trois réacteurs (le catalyseur B représentant donc 50 % 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 support du catalyseur qui est une alumine ayant une surface spécifique de $240 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $0,57 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$. Le catalyseur A renferme en outre 1,15 % de chlore. La surface spécifique et le volume poreux du catalyseur A sont respectivement de $235 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ et $0,55 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$.

Le catalyseur de type B renferme le même support que le catalyseur A et contient en poids :

0,4 % de platine
0,1 % d'étain
1,15 % de chlore.

On prépare deux catalyseurs de type B, le premier dénommé B_1 (catalyseur comparatif non selon l'invention) dans lequel l'étain est introduit à partir de chlorure d'étain et le second dénommé B_2 dans lequel l'étain est introduit conformément à l'invention à partir de tétrabutylétain en solution dans le n-heptane.

Dans le tableau 1 ci-après on donne les performances respectives de l'agencement catalyseur A dans les deux premiers réacteurs et B_1 dans le troisième réacteur et de l'agencement catalyseur A dans les deux premiers réacteurs et B_2 dans le troisième réacteur.

L'opération est conduite pendant 300 heures pour l'agencement catalyseur A - catalyseur B_1 . Le catalyseur A ne subit aucune régénération. Le catalyseur B_1 utilisé sous la forme d'un lit mobile, est soutiré en continu du réacteur qui le contient avec une vitesse calculée de façon à être complètement soutiré, régénéré et réintroduit en continu dans le troisième réacteur en 300 heures. On conviendra, que dans cette manipulation, l'association des catalyseurs A- B_1 , association de référence, possède pour 300 heures une stabilité relative égale à 1 et une fréquence de régénération égale à 1. Le critère de stabilité retenu est le temps au bout duquel le rendement en C_5^+ exprimé en % poids par rapport à la charge a diminué de 2 % par rapport à sa valeur initiale.

De la comparaison des résultats il apparaît clairement que

L'utilisation du catalyseur B_2 dans le troisième réacteur (à la place du catalyseur B_1) permet d'obtenir une meilleure sélectivité et une meilleure stabilité .

En particulier, on note que l'on obtient, avec l'association des catalyseurs A et B_2 , un rendement (87,5 %) et une production d'hydrogène (3,05), plus élevés qu'avec l'association des catalyseurs A et B_1 , au bout d'une durée d'expérimentation des catalyseurs A et B_2 largement supérieure à celle des catalyseurs A et B_1 : stabilité relative 1,3, signifiant que l'on a pu travailler ici pendant 1,3 x 300 heures = 390 heures, et qu'au bout de ces 390 heures, il a fallu seulement régénérer $0,7 \times 100 = 70\%$ du catalyseur B_2 .

TABLEAU 1

	CATALYSEUR A + CATALYSEUR B_1	CATALYSEUR A + CATALYSEUR B_2
Température	480°C	480°C
Rendement en C_5^+ % poids	86,2	87,5
Production H_2 % poids	2,88	3,05
Stabilité relative	1	1,30
Fréquence de régénération	1	0,70

EXEMPLE 2 (comparatif).

On répète l'exemple 1 (association du catalyseur A et du catalyseur B_2) mais le catalyseur A représente seulement 20 % en poids des quantités totales de catalyseur utilisés dans les trois réacteurs

(le catalyseur B_2 représentant donc 80 % en poids de la masse catalytique totale). Le catalyseur A est chargé en lit fixe dans le premier réacteur et le catalyseur B_2 est réparti dans les deux réacteurs suivants fonctionnant avec régénération continue du catalyseur, chaque

5 réacteur contenant un lit mobile de catalyseur B_2 .

Les performances obtenues de fonctionnement avec cet agencement sont les suivantes :

	Rendement en C_5^+ (% poids)	: 87,7
	Production H_2 (% poids)	: 3,07
10	Stabilité relative (référence 1 pour l'association A- B_1)	: 0,85 (soit environ 255 heures de fonctionnement)
	Fréquence de régénération	: 1,15.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans l'exemple 1 pour l'agencement catalyseur A et B_2 montre une perte très

15 nette en stabilité relative en dépit d'une sélectivité légèrement supérieure, avec en outre la nécessité de régénérer plus souvent.

EXEMPLE 3. (comparatif)

On répète l'exemple 1, (association de catalyseur A et B_2) mais le troisième réacteur est chargé en lit fixe avec du catalyseur

20 B_2). Le test est poursuivi aussi longtemps que la perte de rendement en C_5^+ ne dépasse pas 2 % par rapport à sa valeur initiale, ce qui entraîne l'arrêt du test après 180 heures de fonctionnement.

Les performances de cet agencement sont alors de :

	Rendement C_5^+ (% poids)	: 87,4
25	Production H_2 (% poids)	: 3,04
	Stabilité relative	: 0,60(180 heures).

EXEMPLE 4.

On répète l'exemple 1 en remplaçant les catalyseurs B_1 et B_2

respectivement par les catalyseurs C_1 et C_2 et par les catalyseurs D_1 et D_2 renfermant le même support et dont les compositions sont précisées dans le tableau 2 ci-après.

- 5 Dans le tableau 3 ci-après sont regroupés les performances obtenues en employant les associations du catalyseur A avec respectivement les catalyseurs C_1 , C_2 , D_1 et D_2 .

- 10 Les résultats obtenus montrent que l'introduction du germanium (catalyseurs C_1, C_2) ou du plomb (catalyseurs D_1, D_2) à l'aide d'un composé organométallique du métal (catalyseurs C_2 et D_2) permet d'obtenir une amélioration importante de la sélectivité et de la stabilité par rapport à ce qu'elles sont lorsque l'on utilise dans le troisième réacteur des catalyseurs dans lesquels le germanium et le plomb ont été introduits à l'aide de composés minéraux (catalyseurs C_1 et D_1).

- 15 De plus l'examen comparatif des résultats obtenus dans l'exemple 1 à ceux obtenus dans le présent exemple montre une légère supériorité du procédé lorsque le catalyseur du troisième réacteur contient du platine et de l'étain par rapport au cas où il contient du platine et du germanium ou du platine et du plomb.

TABLEAU 2

CATALYSEUR	Pt % poids	Cl % poids	METAL ADDITIONNEL	
			Précurseur	% poids
C ₁	0,4	1,15	GeCl ₄	0,1
C ₂	0,4	1,15	Ge(Bu) ₄	0,1
D ₁	0,4	1,15	Pb(NO ₃) ₂	0,1
D ₂	0,4	1,15	Pb(Et) ₄	0,1

TABLEAU 3

	CATALYSEUR A + CATALYSEUR C ₁	CATALYSEUR A + CATALYSEUR C ₂	CATALYSEUR A + CATALYSEUR D ₁	CATALYSEUR A + CATALYSEUR D ₂
Rendement C ₅ ⁺ % poids	85,9	87,1	85,7	87,0
Production H ₂ % poids	2,81	2,99	2,79	2,98
Stabilité relative	1	1,30	1	1,28
Fréquence de régénération	1	0,68	1	0,72

EXEMPLE 5.

On opère dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 avec les catalyseurs E_1 et E_2 renfermant le même support d'alumine que les catalyseurs B_1 et B_2 et contenant :

- 0,4 % en poids de platine
- 0,1 % en poids d'indium
- 1,15 % en poids de chlore

Le catalyseur E_1 est préparé à partir de nitrate d'indium et le catalyseur E_2 à partir d'acétylacétonate d'indium.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 4 ci-après.

TABLEAU 4

	CATALYSEUR A + CATALYSEUR E_1	CATALYSEUR A + CATALYSEUR E_2
Rendement C_5^+ (% poids)	86,0	87,0
Production H_2 (% poids)	2,80	2,98
Stabilité relative	1	1,30
Fréquence de régéné- ration	1	0,70

L'utilisation dans le troisième réacteur d'un catalyseur dans lequel l'indium a été introduit à l'aide d'un composé organométallique permet donc d'obtenir une activité et une sélectivité supérieures à celles obtenues lorsqu'on utilise dans le troisième réacteur un catalyseur dans lequel l'indium a été introduit à l'aide d'un composé minéral.

REVENDICATIONS

1. - Procédé de réformage catalytique dans lequel on fait circuler une charge d'hydrocarbures, dans des conditions de réformage, au contact d'un premier catalyseur puis d'un second catalyseur et on recueille ensuite le produit de réformage, caractérisé en ce que, le premier catalyseur disposé en au moins un lit fixe ou mobile comprend (a) un support, (b) au moins un métal noble de la famille du platine, l'un au moins de ces métaux nobles étant le platine, (c) du rhénium et (d) au moins un halogène, et en ce que le second catalyseur, différent du premier catalyseur et disposé en au moins un lit mobile renferme (a) un support, (b) au moins un métal noble de la famille du platine, l'un au moins de ces métaux nobles étant le platine, (c) au moins un métal additionnel M choisi dans le groupe constitué par l'étain, le gallium, le germanium, l'indium, le plomb et le thallium et (d) au moins un halogène, ledit métal M ayant été introduit sur le support à l'aide d'une solution dans un solvant organique d'au moins un composé organique choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbylmétaux, les halogéno-hydrocarbylmétaux et les complexes polycétoniques dudit métal M et la proportion pondérale dudit deuxième catalyseur étant de 25 à 55 % par rapport à la masse catalytique totale.
2. - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le premier lit à travers lequel circule la charge d'hydrocarbures est un lit fixe.
3. - Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la charge traverse successivement au moins deux lits distincts dudit premier catalyseur.
4. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le deuxième catalyseur renferme du platine, de l'iridium et au moins un métal additionnel M.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le deuxième catalyseur est obtenu par introduction sur le support du platine à l'aide d'au moins un composé organique du platine.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le métal additionnel M du deuxième catalyseur est choisi dans le groupe constitué par l'étain, l'indium, le germanium et le plomb.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le métal additionnel M du deuxième catalyseur est choisi dans le groupe constitué par l'étain et l'indium.
- 10 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le premier catalyseur renferme en poids par rapport au support de 0,01 à 2 % d'au moins un métal noble de la famille du platine, de 0,005 à 3 % de rhénium et de 0,1 à 15 % d'au moins un halogène.
- 15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le deuxième catalyseur renferme en poids par rapport au support de 0,01 à 2 % d'au moins un métal noble de la famille du platine, de 0,005 à 3 % d'au moins un métal additionnel M et de 0,1 à 15 % d'au moins un halogène.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le support du premier et du deuxième catalyseur est un support à base d'alumine..



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0233416
Numéro de la demande

EP 87 40 0221

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	EP-A-0 153 891 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * Revendications 1-9 *	1-10	C 10 G 59/02 C 10 G 35/09
Y	FR-A-2 545 380 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * Revendications 1-13 *	1-10	
Y	FR-A-2 163 683 (STANDARD OIL) * Revendications 1-8; page 5, lignes 22-26 *	1-10	
Y	US-A-4 507 401 (DUBOIS et al.) * Colonne 1, lignes 32-54; revendications 1-3,6,7,9-11 *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 10 G B 01 J
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-03-1987	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 : arrière-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			