



(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
22.03.2006 Bulletin 2006/12

(51) Int Cl.:  
C10G 11/05 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: 05291650.9

(22) Date de dépôt: 01.08.2005

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI  
SK TR  
Etats d'extension désignés:  
AL BA HR MK YU

(72) Inventeurs:  
• Louret, Sylvain  
69007 Lyon (FR)  
• Coupard, Vincent  
69120 Vaulx en Velin (FR)  
• Font, Patrice  
69440 Mornant (FR)  
• Sanchez, Eric  
92500 Rueil Malmaison (FR)

(30) Priorité: 15.09.2004 FR 0409795

(71) Demandeur: Institut Français du Pétrole  
92852 Rueil Malmaison Cédex (FR)

Remarques:

Revendications modifiées conformément à la règle  
86 (2) CBE.

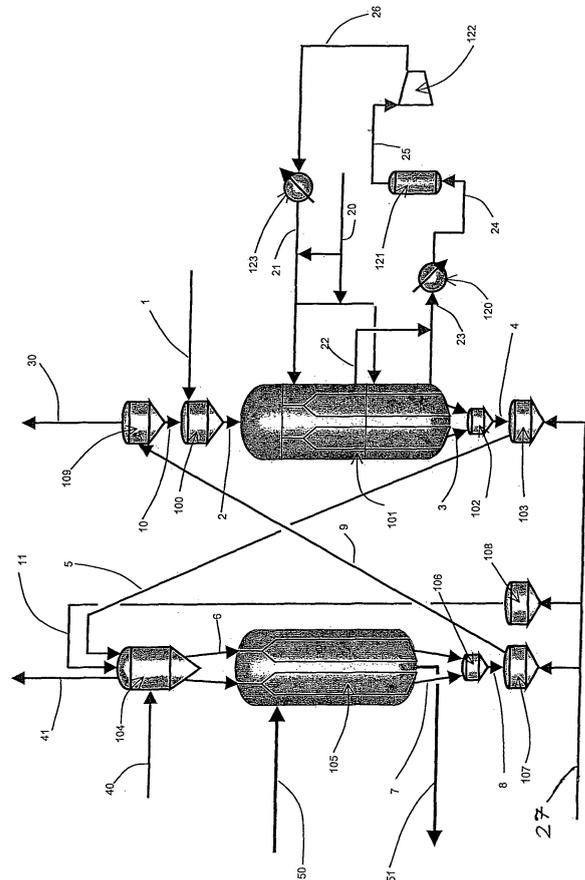
(54) Procédé de production de propylène fonctionnant en lit mobile avec recyclage d'une fraction de catalyseur usé

(57) L'invention consiste en un procédé permettant de produire du propylène à partir d'une coupe légère oléfinique de vapocraquage et/ou de craquage catalytique, ce procédé comprenant une étape de craquage catalytique en lit mobile avec une boucle de régénération du catalyseur.

Le procédé réalise le recyclage d'une partie du catalyseur usé à l'entrée du réacteur fonctionnant en lit mobile.

L'invention permet d'obtenir une conversion élevée avec un bon rendement et une bonne sélectivité en propylène.

FIG. 1



**Description****Domaine de l'invention :**

- 5 **[0001]** L'invention concerne un procédé permettant de convertir au moins en partie en propylène une charge d'hydrocarbures comprenant des oléfines dans la gamme de C2 à C12, par exemple une coupe C4 et/ou C5 de vapocraquage ou de FCC. Le terme FCC, acronyme de « Fluid Catalytic Cracking » dans la terminologie anglo-saxonne, signifie craquage catalytique en lit fluidisé et le terme Cn désigne une coupe d'hydrocarbures ayant essentiellement n atomes de carbone.
- 10 **[0002]** Les coupes C4/C5 oléfiniques sont disponibles en quantité importante, souvent excédentaire, dans les raffineries de pétrole et les installations de vapocraquage.
- [0003]** Or leur recyclage au vapocraquage présente des inconvénients car les rendements en oléfines légères sont moins élevés qu'avec des coupes paraffiniques, et leur tendance à la formation de coke est relativement plus élevée,
- 15 **[0004]** Leur recyclage dans un FCC conventionnel n'est par ailleurs guère envisageable car elles sont très peu réactives dans les conditions d'un FCC conventionnel, adapté à des charge de type distillat sous vide.
- [0005]** La charge du procédé selon l'invention est typiquement une charge oléfinique légère, à nombre d'atome de carbone majoritairement compris entre 4 et 12, dont le recyclage conventionnel est difficile.
- [0006]** Le procédé de conversion d'une charge oléfinique légère en une coupe comprenant du propylène, décrit dans la présente invention met en oeuvre des réactions catalytiques permettant de convertir directement ces oléfines légères en propylène, c'est-à-dire sans étape préliminaire indépendante d'oligomérisation des oléfines. On qualifie ce type de procédé d'oligocraquage en une étape, par opposition au procédé en 2 étapes dans lesquels une première étape d'oligomérisation est suivie d'une étape de craquage des effluents de l'oligomérisation effectuée avec un catalyseur et des conditions opératoires distinctes de ceux utilisés dans la première étape d'oligomérisation.
- 20 **[0007]** Dans la suite du texte on parlera pour désigner le procédé selon l'invention de procédé d'oligocraquage en une étape, ou quelque fois simplement de procédé d'oligocraquage, étant toujours entendu que celui ci est réalisé en une seule étape..
- [0008]** Les catalyseurs utilisés dans ce type de réaction sont en général des catalyseurs zéolithiques de rapport Si/Al compris entre 50 et 1200, de préférence entre 60 et 800, et plus préférentiellement compris entre 75 et 140, choisi au sein des deux groupes MFI et MEL. Le rapport Si/Al considéré est celui de la partie zéolithique seule du catalyseur.
- 30 **[0009]** Le procédé selon la présente invention est caractérisé par une mise en oeuvre du catalyseur en lit mobile avec un contrôle très précis de l'activité moyenne du catalyseur au sein du réacteur par le moyen du recyclage d'une partie du catalyseur usé prélevé en sortie du réacteur.

**Art antérieur :**

- 35 **[0010]**
- La demande de brevet EP-A-1 195 424 A1 décrit un procédé utilisant un catalyseur zéolithique de type MFI ayant un rapport Si/Al de 180 à 1000, ou un catalyseur zéolithique de type MEL ayant un rapport Si/Al de 150 à 800, ces rapports Si/Al élevés étant utilisés pour limiter les réactions de transfert d'hydrogène responsables de la production de diènes, d'aromatiques, et de saturation d'oléfiniques (propylène).  
La température est comprise entre 500°C et 600°C, la pression partielle d'oléfiniques est comprise entre 0,01 MPa et 0,2 MPa, ( 1 MPa = 10<sup>6</sup> Pa), et la vitesse spatiale est comprise entre 5 h<sup>-1</sup> et 30 h<sup>-1</sup>.  
Ce procédé utilise un lit mobile, avec prélèvement intermittent de catalyseur qui est régénéré et recyclé.
  - 40 Selon l'invention, un « lit mobile » désigne un lit de particules souvent sensiblement sphériques, de dimension caractéristique comprise entre 0,5 et 5 mm, mis en oeuvre dans un réacteur où les particules sont entassées et donc où chaque particule est en contact sensiblement permanent avec d'autres particules contiguës. Contrairement à un lit fluidisé où les particules, généralement de dimension inférieure à 0,2 mm sont en mouvement permanent et où il y a mélange et renouvellement rapide de la distribution des particules dans le lit, le lit mobile est animé d'un mouvement moyen très lent, par prélèvement séquentiel intermittent, ou bien continu, d'une partie des particules de catalyseur usé en partie inférieure du lit. La vitesse moyenne d'écoulement des particules dans un lit mobile (intégrant les périodes où il n'y a pas d'écoulement) est très basse, généralement bien plus basse que 0,1 m par minute.
  - Le brevet US 628 4939 B1 décrit une configuration en lit mobile dans laquelle une fraction du catalyseur est soutirée de la zone réactionnelle puis est strippée au cours de son transport vers une zone de régénération. Le catalyseur est ensuite régénéré, puis renvoyé en tête de la section réactionnelle.
  - 55 - Le brevet US 2003/0223 9918 décrit le recyclage d'une fraction de catalyseur usé en tête de la zone réactionnelle dans un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé.  
La fraction de catalyseur recyclée et non régénérée est introduite en mélange avec la fraction de catalyseur régénéré.

## EP 1 637 575 A1

Le contrôle du débit de recyclage de catalyseur non régénéré est effectué automatiquement à partir des mesures des débits de catalyseur usé, de catalyseur régénéré et de catalyseur recyclé.

5 [0011] Le recyclage de catalyseur usé décrit dans le brevet cité concerne exclusivement une unité FCC en lit fluidisé, et non une unité fonctionnant en lit mobile comme dans le cas de la présente invention, comme il sera expliqué ci-après.

### Description sommaire de l'invention:

10 [0012] Le demandeur a constaté de façon surprenante que l'utilisation d'un lit mobile en oligocraquage donnait des résultats décevants par rapport à des tests catalytiques ponctuels en lit fixe. Le demandeur a ensuite découvert que ceci pouvait être expliqué, dans le cas de l'oligocraquage par le gradient d'activité catalytique au sein d'un lit mobile : Le catalyseur présent en partie supérieure du lit est du catalyseur régénéré, très actif, alors que le catalyseur présent en partie inférieure du réacteur est notablement usé. Les réactions n'ont donc pas le même degré d'avancement en partie inférieure et supérieure du lit mobile, notamment les réactions de transfert d'hydrogène, ce qui diminue le rendement global moyen, par impossibilité de mettre en oeuvre une activité catalytique unique, optimale.

15 [0013] Selon l'invention, il a été découvert qu'un recyclage d'une partie du catalyseur usé en tête du lit mobile, en mélange avec le catalyseur régénéré permet de réduire l'activité catalytique globale moyenne et de pouvoir l'adapter à la valeur optimale. Cet effet de réduction d'activité est par ailleurs relativement plus marqué en tête de réacteur qu'en fond, car on peut notamment ajuster la vitesse de circulation du lit mobile pour ajuster l'activité du catalyseur usé. Ainsi, l'invention permet-elle de réduire le gradient d'activité catalytique entre la tête et le fond du réacteur. Cet effet est bénéfique car des disparités importantes d'activité catalytique se traduisent inévitablement par des pertes de rendement, dues à un avancement de la réaction mal adapté.

20 [0014] En résumé, l'invention peut se définir comme un procédé d'oligocraquage catalytique d'une charge hydrocarbonée oléfinique légère comprenant des hydrocarbures ayant de 2 à 12 atomes de carbone, et préférentiellement de 4 à 12 atomes de carbone, pour la production de propylène, ce procédé utilisant un catalyseur supporté comprenant au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, et de rapport Si/Al compris entre 50 et 1200, de préférence entre 60 et 800, et plus préférentiellement compris entre 75 et 140, la dite zéolithe étant choisie à l'intérieur d'un des deux groupes suivants: d'une part le groupe MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, et d'autre part le groupe :  
25 NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, ou pouvant être un mélange de zéolithes appartenant aux 2 groupes, le procédé étant caractérisé en ce qu'on fait circuler la charge à courant croisé par rapport au catalyseur dans au moins un réacteur radial fonctionnant en lit mobile, on soutire en continu ou en discontinu, en partie inférieure du réacteur un débit de catalyseur usé, on recycle en tête du réacteur une première fraction de ce catalyseur usé, on transfère la fraction complémentaire de catalyseur usé dans une zone de régénération où il est soumis à au moins une étape d'oxydation contrôlée, l'on réintroduit la fraction de catalyseur régénéré en partie supérieure dudit réacteur, en mélange avec la  
30 première fraction de catalyseur usé.  
35

### Description détaillée de l'invention :

40 [0015] L'invention concerne donc un procédé amélioré d'oligocraquage catalytique en lit mobile, destiné à produire du propylène à partir de coupes oléfiniques d'hydrocarbures à nombre d'atome de carbone majoritairement compris entre 4 et 12.

[0016] La charge du procédé d'oligocraquage catalytique en lit mobile, objet de l'invention, contient typiquement de 20 à 100 % poids, souvent de 25 à 60 % poids d'oléfines, notamment d'oléfines légères à 4 et/ou 5 atomes de carbone.

45 [0017] Typiquement, le catalyseur peut comporter au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, cette zéolithe ayant un rapport Si /Al compris entre 50 et 1200, notamment entre 60 et 800, et préférentiellement compris entre 75 et 140.

[0018] Le catalyseur supporté comprend au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, appartenant au groupe constitué par les zéolithes de l'un des types structuraux suivants : MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, ou appartenant au groupe constitué par les zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, ou être constituée  
50 d'un mélange des deux types de zéolithes.

[0019] L'un des avantages de ces zéolithes présentant une sélectivité de forme est qu'il conduit à une meilleure sélectivité propylène / isobutène, c'est à dire que le rapport propylène / isobutène est plus élevé dans les effluents de craquage.

55 [0020] La ou les zéolithes peuvent être dispersées dans une matrice à base de silice, zircone, alumine ou de silice alumine, la proportion de zéolithe étant souvent comprise entre 15 et 80 % poids, de préférence entre 30 % et 80 % poids.

[0021] Des rapports Si/Al compris dans la fourchette préférée de 75 à 140, peuvent être obtenus au moment de la fabrication de la zéolithe, ou par désalumination et élimination d'alumine ultérieure.

[0022] On peut notamment utiliser l'une des zéolithes commerciales ZSM-5 : les zéolithes CBV 28014 (rapport Si/Al :

## EP 1 637 575 A1

140), et CBV 1502 (rapport Si/Al :75) de la société Zeolyst International, Valley Forge PA., 19482 USA, ou la ZSM-5 Pentasil de rapport Si/Al 125 de Süd-Chemie (Munich, Allemagne).

**[0023]** Le catalyseur est mis en oeuvre en lit mobile, préférentiellement sous forme de billes de diamètre préférentiellement compris entre 1 mm et 3 mm.

**[0024]** La phase de régénération comprend typiquement une phase de combustion des dépôts carbonés formés sur le catalyseur, par exemple à l'aide d'un mélange air/azote, d'air ou d'air appauvri en oxygène (par exemple par recirculation des fumées), et peut éventuellement comprendre d'autres phases de traitement et de régénération du catalyseur.

**[0025]** On opère habituellement l'unité d'oligocraquage catalytique à une température comprise entre 450°C et 620°C, et préférentiellement comprise entre 480°C et 580°C, avec une vitesse spatiale comprise généralement comprise entre 0,5 et 6 h-1 et préférentiellement comprise entre 1 et 4 h-1.

**[0026]** La pression opératoire est généralement comprise entre 0,1 MPa et 0,5 Mpa.

**[0027]** Les conditions de régénération du catalyseur d'oligocraquage utilisent généralement une température comprise entre 400 °C et 650°C, la pression étant le plus souvent voisine de la pression d'oligocraquage.

**[0028]** Généralement, le rendement par passe en propylène rapporté à la quantité d'oléfines contenues dans la charge fraîche du procédé est compris entre 25 % et 50 % poids.

**[0029]** Le procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'invention comporte de manière générale un système de mise en contact et de mélange de la fraction de catalyseur utilisé non régénéré et de la fraction complémentaire de catalyseur régénéré situé en amont de la zone réactionnelle. Ce système de mise en contact peut dans certains cas être un mélangeur statique, ou un lit fluidisé qui seront décrits plus précisément dans la description détaillée.

**[0030]** Enfin le débit de catalyseur utilisé non régénéré recyclé en tête du réacteur d'oligocraquage, peut être assujéti à la mesure en ligne de la teneur en butènes dans la charge oléfinique ou de la teneur en propylène dans l'effluent. D'autres mesures en lignes d'une caractéristique physicochimique de la charge et/ou de l'effluent sont envisageables, et ne limitent aucunement la portée de l'invention.

**[0031]** Dans certains cas d'ailleurs, c'est l'opérateur qui pourra décider de la fraction de catalyseur utilisé non régénéré à recycler en tête du réacteur d'oligocraquage, par exemple à partir d'une analyse de la fraction optimale à partir des expérimentations antérieures.

**[0032]** Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une conversion, une sélectivité et un rendement élevés en propylène à partir d'une charge oléfinique de C2 à C12 et préférentiellement de C4 à C12, grâce à un contrôle optimal de l'activité du catalyseur au sein du réacteur par recyclage à l'entrée du réacteur en lit mobile d'une fraction du catalyseur utilisé soutiré en sortie de réacteur.

**[0033]** La charge typique du procédé selon l'invention est une charge oléfinique généralement issue d'une unité de FCC ou d'une unité de vapocraquage.

**[0034]** La charge du procédé selon l'invention peut également comprendre des fractions C4/C5, ou plus larges provenant d'une unité de cokéfaction en chambre ou en lit fluidisé, ou d'une unité de viscoréduction, ou encore d'une unité de synthèse Fischer-Tropsch.

**[0035]** La charge peut également comprendre des fractions d'une essence de vapocraquage ou d'une essence de FCC, ou d'une autre essence oléfinique. On entend par essence une coupe d'hydrocarbures issue pour sa plus grande partie d'au moins une unité de conversion ou de synthèse telle que le FCC, la viscoréduction, la cokéfaction, une unité de synthèse Fischer-Tropsch, et dont la plus grande partie est constituée par des hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone et un point d'ébullition final voisin de 220°C.

**[0036]** La coupe oléfinique constituant la charge du procédé selon l'invention comprend de façon générale des oléfines ayant de 2 à 12 atomes de carbone, et préférentiellement de 4 à 12 atomes de carbone. Elle est de préférence choisie parmi les charges définies précédemment, ou peut être constituée d'un mélange des charges définies précédemment.

**[0037]** Elle peut comprendre également de l'éthylène, éventuellement de petites quantités de propylène non fractionné, des hexènes, des oléfines ayant de 7 à 10 atomes de carbone.

**[0038]** La charge comprend également souvent des composés fortement insaturés tels que les diènes (dioléfines) à 4, 5 atomes de carbones notamment (en particulier du butadiène), et de petites quantités de composés acétyléniques ayant de 2 à 10 atomes de carbone. Typiquement, au moins 80% poids de la charge oléfinique est issue directement d'une ou plusieurs unités de craquage d'hydrocarbures, par exemple d'unités appartenant au groupe des unités suivantes: FCC, vapocraquage, viscoréduction, cokéfaction.

**[0039]** La technologie d'un réacteur radial opérant en lit mobile avec une boucle de régénération du catalyseur est une technologie bien connue dans l'industrie pétrolière et pétrochimique, et utilisée dans de nombreux procédés, par exemple dans les procédés de réformage catalytique continu d'hydrocarbures. Le catalyseur se trouve dans ces procédés sous forme de particules approximativement sphériques de taille compris entre 1 et 3 mm.

**[0040]** On utilise typiquement un ou plusieurs réacteurs radiaux fonctionnant en série avec une boucle de régénération du catalyseur commune à l'ensemble des réacteurs radiaux. Chaque réacteur radial de la série est alimenté par le catalyseur utilisé issu du réacteur précédent.

**[0041]** On entend par réacteur radial un réacteur en lit mobile dans lequel la charge traverse le lit selon un axe

sensiblement perpendiculaire à l'axe d'écoulement du catalyseur, généralement de l'extérieur du réacteur vers l'intérieur. Les effluents de la réaction sont alors collectés dans un puit ou collecteur central.

**[0042]** On utilise en sortie de chaque réacteur de la série un pot d'élévation ("lift pot" dans la terminologie anglo-saxonne) permettant de recueillir le catalyseur puis de le transférer par transport pneumatique, par exemple grâce à un courant d'azote, vers le réacteur suivant, ou la zone de régénération dans laquelle le catalyseur est régénéré.

**[0043]** La phase de régénération comprend typiquement au moins une phase de combustion des dépôts carbonés formés sur le catalyseur, par exemple à l'aide d'un mélange air/azote ou d'air appauvri en oxygène (par exemple par recirculation de fumées), ou d'air préférentiellement déshydraté, et peut éventuellement comprendre d'autres phases de traitement et de régénération du dit catalyseur.

**[0044]** Le catalyseur régénéré est alors transféré, par transport pneumatique vers la partie supérieure du premier réacteur de la série, et éventuellement en appoint vers les autres réacteurs de la série.

**[0045]** La zone de régénération peut être opérée également en lit mobile, à une pression généralement voisine de la pression moyenne du procédé, et à une température généralement comprise entre 400°C à 650 °C.

**[0046]** Le catalyseur peut, lorsqu'on utilise plusieurs réacteurs en série, circuler à contre-courant d'ensemble, ou à co-courant d'ensemble par rapport à la charge. On pourra, pour obtenir d'autres détails sur les procédés en lit mobile, se référer notamment aux brevets US 3,838,039 , US 5,336,829 , US 5,849,976, et à la demande de brevet EP 1 195 424A1.

**[0047]** De façon plus précise, l'invention concerne un procédé de conversion directe par (oligo)craquage catalytique d'une charge hydrocarbonée oléfinique légère comprenant majoritairement de 4 à 12 atomes de carbone pour la production de propylène, ce procédé comprenant le craquage direct de la charge sur un catalyseur supporté.

**[0048]** Le catalyseur supporté comprend au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, appartenant au groupe constitué par les zéolithes de l'un des types structuraux suivants : MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, ou appartenant au groupe constitué par les zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5.

**[0049]** La conjonction "ou" doit être comprise dans un sens non exclusif, ce qui signifie que le catalyseur pourra dans certains cas être constitué d'un mélange de zéolithes appartenant à chacun des 2 groupes précédemment définis.

**[0050]** La charge circule à travers le lit catalytique, de préférence de manière radiale, à une température comprise entre 450°C et 580°C dans au moins un réacteur en lit mobile utilisant le dit catalyseur.

**[0051]** On soutire, en continu ou en discontinu en partie inférieure du réacteur un débit de catalyseur usé ( c'est à dire contenant un dépôt carboné généralement appelé "coke"), dont une partie est directement recyclée à l'entrée du dit réacteur, et dont l'autre partie est transférée vers une zone de régénération où le catalyseur usé est soumis à au moins une étape d'oxydation contrôlée.

**[0052]** On réintroduit le catalyseur régénéré ( c'est à dire contenant un taux réduit de dépôt carboné par rapport au catalyseur usé), directement ou indirectement, en partie supérieure du premier réacteur de la série où il va se mélanger avec la partie n'ayant pas subi de régénération.

**[0053]** On utilise en partie supérieure du premier réacteur de la série un système permettant le mélange de la fraction de catalyseur usé non régénéré et de la fraction complémentaire de catalyseur régénéré.

**[0054]** Ce système peut être un mélangeur statique ("static mixer" dans la terminologie anglo-saxonne) permettant de mélanger le catalyseur régénéré avec la partie n'ayant pas subi de régénération. Le mélangeur est placé dans la conduite en amont du réacteur.

**[0055]** Le type de mélangeur ainsi que sa longueur seront choisis en fonction du pourcentage de catalyseur recyclé, donc du rapport des débits de catalyseur régénéré et de catalyseur non régénéré.

**[0056]** Le rapport longueur du mélangeur sur diamètre du mélangeur pourra varier entre 5 et 15, et préférentiellement entre 8 et 12. Le mélangeur pourra disposer, par exemple, d'éléments internes fixes, à pas alternativement inversé, conduisant à des tourbillons au niveau du solide (par exemple, mélangeur statique Kenics KM).

**[0057]** Dans une autre configuration, le mélangeur pourra séparer l'écoulement de solide en flux individuels avec une mise en contact ultérieure (par exemple, mélangeur statique Sulzer SMX).

**[0058]** Un autre moyen pour assurer le mélange des deux types de solide est l'utilisation d'un lit fluidisé. Le gaz de fluidisation pourra être de l'azote injecté uniformément à la base du lit fluidisé au moyen d'un distributeur. Les catalyseurs régénéré et non régénéré sont mis en contact et mélangé sous l'effet de la fluidisation qui conduit à un brassage important du solide fluidisé. Bien que les particules utilisées en lit mobile aient des dimensions telles que leur aptitude à la fluidisation est faible, elles sont cependant fluidisables.

**[0059]** Le mélange est en général correct et le solide n'est pas entraîné à partir du moment où la vitesse de fluidisation du gaz est comprise entre 2 et 10 fois la vitesse minimale de fluidisation, et préférentiellement entre 3 et 8 fois la vitesse minimale de fluidisation.

**[0060]** Le solide bien mélangé est soutiré à la base du lit fluidisé et alimente alors le premier réacteur de la série.

**[0061]** Le débit de catalyseur usé directement recyclé (c'est-à-dire non régénéré) est déterminé afin d'obtenir une activité moyenne optimale du mélange de catalyseur en terme de rendement et de sélectivité propylène dans l'effluent du réacteur.

## EP 1 637 575 A1

- 5 [0062] Les débits respectifs de catalyseur régénéré et de catalyseur usé recyclé en entrée du mélangeur situé en amont du réacteur sont déterminés en fonction de mesures en lignes effectuées sur la charge, par exemple la teneur en butènes, ou de mesures en ligne du rendement en propylène, ou de mesures en ligne de la conversion des C4 et de la sélectivité en propylène, ou de toute autre mesure de la performance de l'unité. On peut aussi utiliser simultanément des mesures du pourcentage de butènes, de celui de propylène, et de celui de propane dans les effluents. Par comparaison avec un modèle cinétique, le calculateur déduit si l'activité catalytique moyenne est correcte ou non, et modifie s'il y a lieu le débit de catalyseur usé recyclé et/ou la vitesse moyenne de circulation du catalyseur.
- 10 [0063] Les débits respectifs de catalyseur régénéré et de catalyseur usé directement recyclé sont contrôlés par l'intermédiaire des débits de gaz de transport injectés dans les pots élévateurs.
- [0064] De préférence, la ou les zéolithes utilisées dans le catalyseur appartiennent au sous groupe constitué par les zéolithes de type structural MEL, MFI et CHA, ou au sous-groupe des zéolithes de type structural MFI. On peut notamment utiliser une zéolithe ZSM-5. Le catalyseur utilisé peut aussi être un mélange de ces différentes zéolithes.
- 15 [0065] Le procédé selon l'invention pourra utiliser un ou plusieurs réacteurs, ou plusieurs zones réactionnelles situées à l'intérieur d'une même enceinte réactionnelle.
- [0066] La vitesse spatiale PPH définie comme le rapport du débit massique de charge hydrocarbonée à la masse de catalyseur contenue dans chaque zone réactionnelle peut être comprise par exemple entre 0,5 h-1 et 6 h-1, et préférentiellement entre 1 h-1 et 4 h-1.
- [0067] La charge avant d'être introduite dans l'unité d'oligocraquage en lit mobile peut subir une hydrogénation sélective, dans une étape préliminaire, afin d'éliminer les dioléfiniques et autres impuretés acétyléniques souvent présentes dans la charge.
- 20 [0068] Ces différents composés fortement insaturés contribuent en effet à une certaine désactivation du catalyseur d'oligocraquage, et l'hydrogénation sélective permet d'augmenter la quantité d'oléfiniques convertibles.
- [0069] L'effluent de l'unité d'oligocraquage catalytique en lit mobile est typiquement soumis à une étape de fractionnement comprenant le plus souvent une compression des gaz et une ou plusieurs distillations pour séparer les effluents et produire une coupe C3 riche en propylène, ou du propylène sensiblement pur. Les distillations peuvent être effectuées à l'aide de colonnes à distiller comportant une paroi interne, permettant un gain sur les coûts opératoires et de construction.
- 25 [0070] Si l'unité d'oligocraquage catalytique en lit mobile selon l'invention est située sur le même site qu'une unité de vapocraquage, ou bien qu'une unité FCC, les effluents de la dite unité d'oligocraquage catalytique en lit mobile peuvent être réunis avec ceux de vapocraquage ou du FCC, pour être fractionnés en commun.
- 30 [0071] On peut aussi traiter et séparer les effluents de l'unité d'oligocraquage catalytique en lit mobile séparément de ceux du vapocraquage, ou du FCC.
- [0072] L'invention sera mieux comprise en suivant la description de la figure 1.
- [0073] Une charge (50) est introduite sous forme vapeur dans un réacteur à lit mobile (105).
- [0074] La charge traverse radialement le lit de catalyseur et réagit en produisant l'effluent (51). L'effluent (51) est collecté au centre du réacteur puis envoyé vers les traitements ultérieurs.
- 35 [0075] Un appoint de catalyseur frais (1) est introduit dans la trémie inférieure (100) du régénérateur où il est mélangé au catalyseur usagé (10) en provenance de la trémie supérieure (109) du régénérateur. Le mélange de catalyseur (2) est conduit de façon semi-continue dans une première zone du régénérateur radial en lit mobile (101) par écoulement gravitaire où il subit une combustion en présence d'un gaz (21) enrichi d'air (20). Les gaz de combustion (22) sont extraits et envoyés dans l'échangeur (120). Le catalyseur est ensuite calciné dans une seconde zone en présence d'un gaz (21) enrichi d'air (22). Les gaz de combustion (23) sont également envoyés vers l'échangeur (120) afin d'y être refroidis à une température appropriée pour la déshydratation dans le sécheur (121). Les gaz séchés (25) sont ensuite introduits dans un compresseur (122). Les gaz de combustion comprimés (26) sont chauffés dans le four (123) avant d'être mélangés à de l'air (20) puis réintroduits dans le régénérateur.
- 40 [0076] Le catalyseur régénéré (3) passe dans une trémie (102) puis dans un pot élévateur (103) afin d'être convoyé dans la trémie supérieure du réacteur (104) par transport pneumatique au moyen d'azote de transport (27).
- [0077] Dans la trémie supérieure (104) du réacteur, le catalyseur régénéré (5) est mélangé au catalyseur usé (11) en provenance du pot élévateur secondaire du réacteur (108).
- [0078] Un balayage (40) permet d'évacuer les fines créées au cours du transport vers un filtre à particules (41).
- 50 [0079] Le mélange (6) d'une partie de catalyseur régénéré (5) et d'une partie de catalyseur usé (11) est introduit dans le réacteur radial en lit mobile (105) où il est mis en contact avec la charge (50).
- [0080] Le catalyseur s'écoule gravitairement dans le réacteur et est recueilli en fond dans une trémie (106). Une partie du catalyseur (9) est envoyée vers la régénération par transport pneumatique à l'aide du pot élévateur primaire (107) du réacteur, tandis qu'une fraction du catalyseur usé (11) est renvoyée directement en tête de réacteur à l'aide du pot d'élévation secondaire (108) du réacteur. Le pot élévateur (108) est alimenté en catalyseur usé également à partir de la trémie (106) par une ligne non représentée. Les deux pots élévateurs du réacteur sont alimentés en gaz moteur (azote) par la ligne (27).
- 55 [0081] La figure 2 propose un moyen de contrôle des débits respectifs de catalyseur usé et régénéré.

## EP 1 637 575 A1

5 [0082] Des moyens de mesure (1000) et (1002) sont disposés respectivement sur la charge (50) et l'effluent (51). Ces moyens permettent, par exemple, de mesurer la teneur en butènes et/ou en propylène et/ou en propane de la charge et de l'effluent. Un calculateur (1001) permet de calculer les conversions et sélectivités en propylène. Les informations issues du calculateur, qui comprend un modèle cinétique, sont envoyées vers les vannes de contrôle de débit de gaz transporteur (1003), (1004) et (1005) permettant d'ajuster respectivement le débit de catalyseur usé recyclé (11) issu du pot élévateur (108), le débit de catalyseur usé (9) issu du pot élévateur (107) en direction de la zone de régénération, et le débit de catalyseur régénéré (5) issu du pot élévateur (103).

### 10 Exemples

[0083] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'intérêt de l'invention en terme de sélectivité en propylène. Les exemples 1 (art antérieur) et 2 (selon l'invention) sont obtenus à partir d'une zéolithe MFI de rapport Si/Al de 75, et les exemples 3 (art antérieur) et 4 (selon l'invention) sont obtenus sur une zéolithe MFI de rapport Si/Al de 140.

### 15 Exemple 1 selon l'art antérieur

[0084] Dans cet exemple selon l'art antérieur, la charge à traiter est constituée à 100% d'isobutène. La charge est injectée dans un réacteur fonctionnant en lit mobile.

20 [0085] Le catalyseur utilisé est un CBV1502 contenant 80 % de zéolithe de type MFI ayant un rapport Si/Al de 75. Le catalyseur est régénéré dans une zone de régénération fonctionnant à une température de 823 K et à pression de 0,10 MPa.

[0086] Le temps de cycle du catalyseur est de 48 heures. La réaction est effectuée à une température de 853 K et à une pression totale de 0,12 MPa. La vitesse spatiale liquide est de 4,5 h<sup>-1</sup>.

25 [0087] Les compositions obtenues en sortie de réacteurs sont indiquées **Tableau 1**.

5

10

15

20

25

30

35

40

Composé	Composition (%masse)
Méthane	1.92
Ethylène	15.30
Ethane	1.00
Propylène	24.95
Propane	5.22
Isobutane	4.02
Isobutène	5.21
1-Butène	2.60
Butane	2.50
Trans-2-Butène	3.19
Cis-2-Butène	2.40
3-Méthylbutène-1	0.14
Isopentane	0.69
Pentène-1	0.23
2-Méthylbutène-1	0.71
Pentane	0.24
Pentène-2 Trans	0.58
Pentène-2 Cis	0.32
2-Méthylbutène-2	1.29
1-Trans-3-Pentadiène	0.03
1-Cis-3-Pentadiène	0.05
Cyclopentène	0.14
Cyclopentane	0.48
autres (C6+)	26.78
Total	100.00

Tableau 1 – Composition en sortie d'un lit mobile sans recyclage de catalyseur

45

**[0088]** Les performances de l'unité en termes de sélectivité et de rendement sont :

Sélectivité Ethylène 19.10%

Sélectivité Propylène 31.15%

50

Rendement éthylène 15.30%

Rendement propylène 24.95%

55

**Exemple 2 selon l'invention**

**[0089]** Dans cet exemple la charge à traiter et le catalyseur sont les mêmes que ceux de l'exemple 1 selon l'art antérieur. 49 % masse du débit de catalyseur usé est directement recyclé en tête du réacteur en lit mobile, en mélange avec les 51 % complémentaires de catalyseur régénéré. Le catalyseur est régénéré dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 selon l'art antérieur.

**[0090]** Les compositions obtenues en sortie de réacteurs sont indiquées **Tableau 2**.

Composé	Composition (%masse)
Méthane	0.73
Ethylène	9.61
Ethane	0.36
Propylène	28.97
Propane	2.08
Isobutane	2.15
Isobutène	12.98
1-Butène	6.38
Butane	1.80
Trans-2-Butène	7.90
Cis-2-Butène	5.99
3-Méthylbutène-1	0.29
Isopentane	0.34
Pentène-1	0.48
2-Méthylbutène-1	1.44
Pentane	0.16
Pentène-2 Trans	1.19
Pentène-2 Cis	0.67
2-Méthylbutène-2	2.59
1-Trans-3-Pentadiène	0.06
1-Cis-3-Pentadiène	0.06
Cyclopentène	0.22
Cyclopentane	0.40
autres (C6+)	13.16
<b>Total</b>	<b>100</b>

Tableau 2 – Composition en sortie d'un lit mobile avec recyclage de catalyseur usé

## EP 1 637 575 A1

[0091] Les performances de l'unité en termes de sélectivité et de rendement sont :

Sélectivité Ethylène 15.30%  
Sélectivité Propylène 46.13%

Rendement éthylène 9.61%  
Rendement propylène 28.97%

[0092] On voit que le recyclage d'une fraction du catalyseur usé permet un gain de 15 points sur la sélectivité en propylène, ainsi qu'un gain de 4 points sur le rendement propylène.

### Exemple 3 (selon l'art antérieur)

[0093] Dans cet exemple selon l'art antérieur, la charge à traiter est constituée à 100% d'isobutène. La charge est injectée dans un réacteur fonctionnant en lit mobile.

[0094] Le catalyseur utilisé est un CBV28014 contenant 30 % de zéolithe de type MFI ayant un rapport Si/Al de 140. Le catalyseur est régénéré à une température de 823 K et sous une pression de 0,10 MPa.

[0095] Le temps de cycle du catalyseur est de 48 heures. La réaction est effectuée à une température de 783 K et à une pression totale de 0,12 MPa. La vitesse spatiale liquide est de 1,7 h<sup>-1</sup>.

[0096] Les compositions obtenues en sortie de réacteurs sont indiquées **Tableau 3**.

Composé	Composition (%masse)
Méthane	0.10
Ethylène	3.63
Ethane	0.08
Propylène	23.61
Propane	1.46
Isobutane	2.19
Isobutène	14.08
1-Butène	6.71
Butane	1.51
Trans-2-Butène	9.97
Cis-2-Butène	7.30

5  
10  
15  
20  
25

Composé	Composition (%masse)
3-Méthylbutène-1	0.47
Isopentane	0.67
Pentène-1	0.70
2-Méthylbutène-1	2.72
Pentane	0.29
Pentène-2 Trans	2.06
Pentène-2 Cis	1.10
2-Méthylbutène-2	5.62
1-Trans-3-Pentadiène	0.03
1-Cis-3-Pentadiène	0.02
Cyclopentène	0.22
Cyclopentane	0.33
autres (C6+)	15.12
<b>Total</b>	<b>100.00</b>

Tableau 3 – Composition en sortie d'un lit mobile sans recyclage de catalyseur

30  
35

[0097] Les performances de l'unité en termes de sélectivité et de rendement sont :

Sélectivité Ethylène 6.24%  
Sélectivité Propylène 40.55%

Rendement éthylène 3.63%  
Rendement propylène 23.61 %

40  
45

#### Exemple 4 selon l'invention

[0098] Dans cet exemple la charge à traiter et le catalyseur sont les mêmes que ceux de l'exemple 3 selon l'art antérieur. Le catalyseur est régénéré dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 3. 25 % masse du débit de catalyseur usé est directement recyclé en tête du réacteur en lit mobile en mélange avec 75 % de catalyseur régénéré.

[0099] Les compositions obtenues en sortie de réacteurs sont indiquées **Tableau 4**.

50  
55

Composé	Composition (%masse)
Méthane	0.09

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

Composé	Composition (%masse)
Ethylène	3.25
Ethane	0.07
Propylène	23.29
Propane	1.24
Isobutane	1.95
Isobutène	14.86
1-Butène	7.21
Butane	1.37
Trans-2-Butène	10.72
Cis-2-Butène	7.85
3-Méthylbutène-1	0.49
Isopentane	0.59
Pentène-1	0.72
2-Méthylbutène-1	2.80
Pentane	0.26
Pentène-2 Trans	2.12
Pentène-2 Cis	1.13
2-Méthylbutène-2	5.77
1-Trans-3-Pentadiène	0.03
1-Cis-3-Pentadiène	0.02
Cyclopentène	0.21
Cyclopentane	0.31
autres (C6+)	13.67
Total	100

Tableau 4 – Composition en sortie d'un lit mobile avec recyclage de catalyseur utilisé

45 **[0100]** Les performances de l'unité en termes de sélectivité et de rendement sont :

Sélectivité Ethylène	5.80%
Sélectivité Propylène	41.56%
Rendement éthylène	3.25%
Rendement propylène	23.29%

50

**[0101]** On voit que le recyclage d'une partie de catalyseur utilisé permet un gain de 1 point sur la sélectivité en propylène pour un rendement propylène pratiquement constant.

55

## Revendications

- 5 1. Procédé d'oligocraquage catalytique d'une charge hydrocarbonée oléfinique légère comprenant des hydrocarbures ayant de 2 à 12 atomes de carbone, et préférentiellement de 4 à 12 atomes de carbone, pour la production de propylène, ce procédé utilisant un catalyseur supporté comprenant au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, et de rapport Si/Al compris entre 50 et 1200, la dite zéolithe étant choisie à l'intérieur d'un des deux groupes suivants: d'une part le groupe MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, et d'autre part le groupe : 10 NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, ou pouvant être un mélange de zéolithes appartenant aux 2 groupes, le procédé étant **caractérisé en ce qu'**on fait circuler la charge à courant croisé par rapport au catalyseur dans au moins un réacteur radial fonctionnant en lit mobile, on soutire en continu ou en discontinu, en partie inférieure du réacteur un débit de catalyseur usé, on recycle en tête du réacteur une première fraction de ce catalyseur usé, on transfère la fraction complémentaire de catalyseur usé dans une zone de régénération où il est soumis à au moins une étape d'oxydation contrôlée, l'on réintroduit la fraction de catalyseur régénéré en partie supérieure dudit réacteur, en mélange avec la première fraction de catalyseur usé.
- 15 2. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon la revendication 1 dans lequel la phase de régénération comprend au moins une phase de combustion des dépôts carbonés formés sur le catalyseur au moyen d'un mélange air/azote, d'air ou d'air appauvri en oxygène à une température comprise entre 400°C et 650°C.
- 20 3. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon la revendication 1 dans lequel la température de la réaction est comprise entre 450 °C et 620°C.
- 25 4. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la vitesse spatiale définie comme le rapport du débit massique de charge à la masse de catalyseur est comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 6 h<sup>-1</sup>.
5. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la pression opératoire est comprise entre 0,1 MPa et 0,5 MPa.
- 30 6. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le rendement par passe en propylène rapporté à la quantité d'oléfinies contenues dans la charge fraîche du procédé est compris entre 25 % et 50 % poids.
- 35 7. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la fraction de catalyseur usé non régénéré et la fraction complémentaire de catalyseur régénéré sont mis en contact au moyen d'un mélangeur statique situé en amont de la zone réactionnelle.
- 40 8. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la fraction de catalyseur usé non régénéré et le fraction complémentaire de catalyseur régénéré sont mis en contact au moyen d'un lit fluidisé situé en amont de la zone réactionnelle.
- 45 9. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le débit de catalyseur usé non régénéré recyclé en tête du réacteur d'oligocraquage est assujéti à la mesure en ligne de la teneur en butènes dans la charge oléfinique.
- 50 10. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le débit de catalyseur usé non régénéré recyclé en tête du réacteur d'oligocraquage est assujéti à la mesure en ligne de la teneur en propylène dans l'effluent.
- 55 11. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon la revendications 7 dans lequel le mélangeur statique utilisé en tête du réacteur a un rapport longueur sur diamètre compris entre 5 et 15.
12. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon la revendication 8 dans lequel le lit fluidisé utilisé en tête du réacteur est opéré avec une vitesse de fluidisation comprise entre 2 et 10 fois la vitesse minimale de fluidisation.

Revendications modifiées conformément à la règle 86(2) CBE.

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55
1. Procédé d'oligocraquage catalytique, c'est à dire de conversion catalytique en propylène directement en une seule étape, d'une charge hydrocarbonée oléfinique légère comprenant des hydrocarbures ayant de 2 à 12 atomes de carbone, et préférentiellement de 4 à 12 atomes de carbone, ce procédé utilisant un catalyseur supporté comprenant au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme, et de rapport Si/Al compris entre 50 et 1200, la dite zéolithe étant choisie à l'intérieur d'un des deux groupes suivants: d'une part le groupe MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW, et d'autre part le groupe : NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, ou pouvant être un mélange de zéolithes appartenant aux 2 groupes, le procédé étant **caractérisé en ce qu'**on fait circuler la charge à courant croisé par rapport au catalyseur dans au moins un réacteur radial fonctionnant en lit mobile, on soutire en continu ou en discontinu, en partie inférieure du réacteur un débit de catalyseur usé, on recycle en tête du réacteur une première fraction de ce catalyseur usé, on transfère la fraction complémentaire de catalyseur usé dans une zone de régénération où il est soumis à au moins une étape d'oxydation contrôlée, l'on réintroduit la fraction de catalyseur régénéré en partie supérieure dudit réacteur, en mélange avec la première fraction de catalyseur usé.
  2. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon la revendication 1 dans lequel la phase de régénération comprend au moins une phase de combustion des dépôts carbonés formés sur le catalyseur au moyen d'un mélange air/azote, d'air ou d'air appauvri en oxygène à une température comprise entre 400°C et 650°C.
  3. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon la revendication 1 dans lequel la température de la réaction est comprise entre 450 °C et 620°C.
  4. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la vitesse spatiale définie comme le rapport du débit massique de charge à la masse de catalyseur est comprise entre 0,5 h<sup>-1</sup> et 6 h<sup>-1</sup>.
  5. Procédé d'oligocraquage en lit mobile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la pression opératoire est comprise entre 0,1 MPa et 0,5 MPa.

FIG. 1

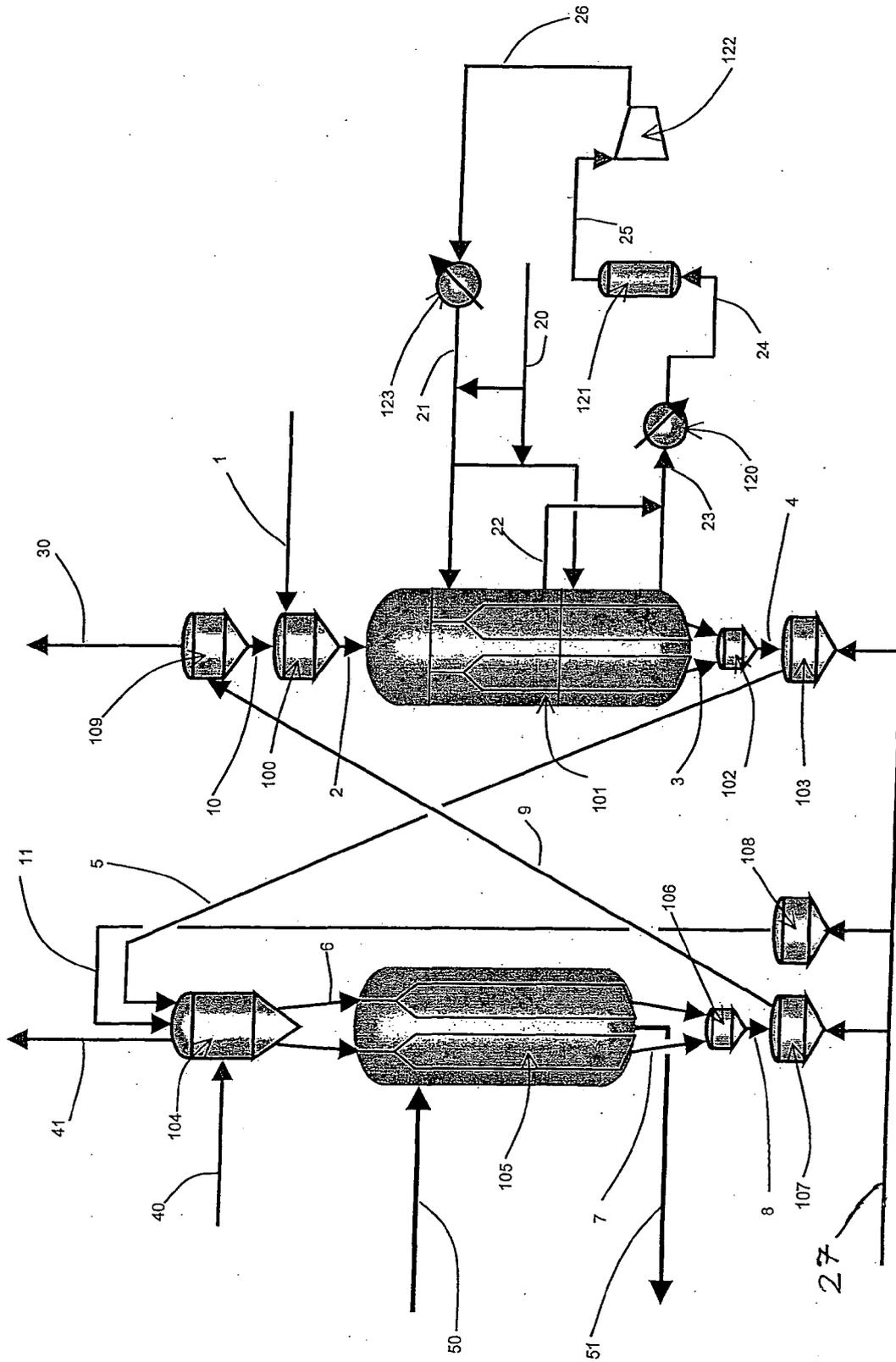
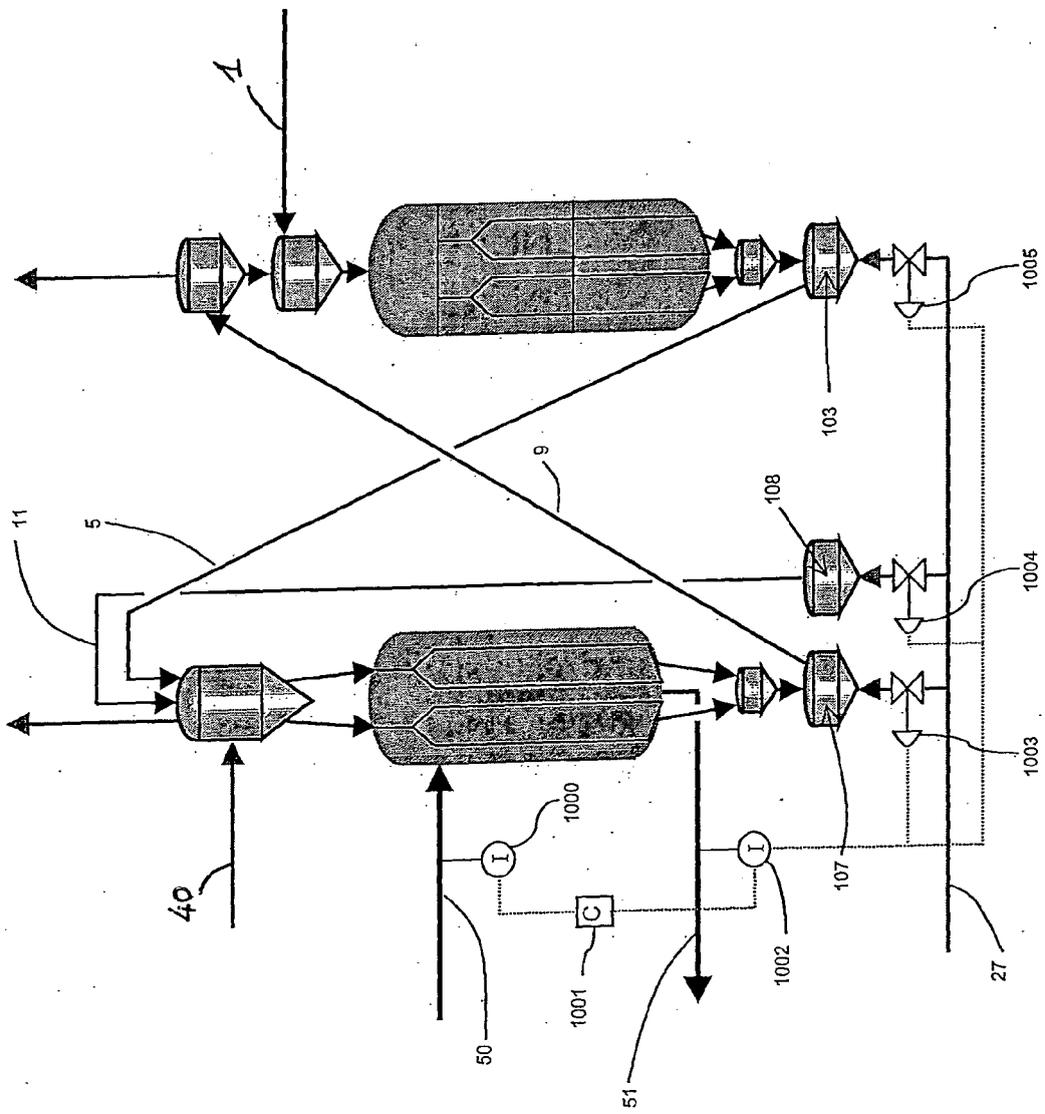


FIG. 2





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,A	EP 1 195 424 A (ATOFINA RESEARCH) 10 avril 2002 (2002-04-10) * alinéa [0029]; exemple 1 * * abrégé; revendications *		C10G11/05
A	WO 03/000399 A (UOP LLC; AUSTIN, KYLE, P; SZCZUREK, JAMES, A; RICHARDSON, LARRY, D; KA) 3 janvier 2003 (2003-01-03) * page 3, ligne 20 - page 4, ligne 19; revendications; figure 1 *		
A	EP 0 921 179 A (FINA RESEARCH S.A) 9 juin 1999 (1999-06-09) * le document en entier *		
A	EP 1 365 004 A (ATOFINA RESEARCH) 26 novembre 2003 (2003-11-26) * le document en entier *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10G
4 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>La Haye</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>8 décembre 2005</b>	Examineur <b>Bertin-van Bonnel, S</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 05 29 1650

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-12-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1195424	A	10-04-2002	AU 2059002 A	15-04-2002
			WO 0228987 A1	11-04-2002
			JP 2004510874 T	08-04-2004
			US 2005096492 A1	05-05-2005
-----				
WO 03000399	A	03-01-2003	CA 2451199 A1	03-01-2003
			CN 1529745 A	15-09-2004
			EP 1401565 A2	31-03-2004
			MX PA04000155 A	21-05-2004
			US 6884400 B1	26-04-2005
-----				
EP 0921179	A	09-06-1999	AT 223952 T	15-09-2002
			AU 1430599 A	28-06-1999
			WO 9929804 A1	17-06-1999
			CN 1284111 A	14-02-2001
			DE 69807929 D1	17-10-2002
			DE 69807929 T2	05-06-2003
			DK 1036135 T3	27-01-2003
			ES 2181304 T3	16-02-2003
			JP 11246871 A	14-09-1999
			PT 1036135 T	31-01-2003
			TW 434312 B	16-05-2001
ZA 9811083 A	07-06-1999			
-----				
EP 1365004	A	26-11-2003	AU 2003242566 A1	12-12-2003
			CN 1665911 A	07-09-2005
			WO 03099964 A1	04-12-2003
-----				

EPO FORM PC460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82