

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24 juillet 1985.

③0 Priorité : US, 1^{er} août 1984, n° 636,852.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 7 février 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *COSDEN TECHNOLOGY INC.* — US.

⑦2 Inventeur(s) : James R. Butler et James M. Watson.

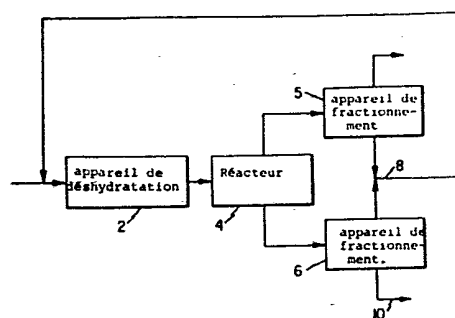
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet R. Baudin.

⑤4 Procédé pour convertir des hydrocarbures paraffiniques en hydrocarbures aromatiques.

⑤7 Le procédé de production de composés aromatiques
consiste à faire passer une charge contenant des hydrocar-
bures paraffiniques sur un catalyseur constitué d'un mélange
physique, en particules, de silice cristalline polymorphe, du type
silicalite, et de métal ou oxyde métallique comme catalyseur de
déshydrogénation.

Les conditions opératoires sont telles qu'il se produit une
déshydrogénation des paraffines en oléfines, une oligomérisa-
tion des oléfines en naphthènes et une aromatisation de ces
derniers, tout en limitant la concentration en oléfines à une
valeur telle qu'il ne se dépose pratiquement pas de coke sur le
catalyseur.



1

PROCEDE POUR CONVERTIR DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES

EN HYDROCARBURES AROMATIQUES

La présente invention se rapporte à un procédé pour convertir les hydrocarbures paraffiniques en hydrocarbures aromatiques et en particulier à un procédé faisant appel à des systèmes catalytiques constitués de silicalite et de catalyseurs de déshydrogénation, dans lequel on règle les réactions thermodynamiques et/ou cinétiques de manière à limiter la formation de coke tout en assurant un taux de conversion relativement élevé.

On connaît de nombreux procédés pour convertir des hydrocarbures paraffiniques en hydrocarbures aromatiques. Ainsi, le brevet US 4 347 395 décrit un procédé de production d'hydrocarbures aromatiques par mise en contact d'une charge d'hydrocarbures gazeux, contenant principalement des hydrocarbures paraffiniques ayant de deux à six atomes de carbone, avec de l'oxygène ou de l'air et en présence d'un système catalytique, pour convertir au moins une partie de ces hydrocarbures en hydrocarbures aromatiques liquides. Le système catalytique comprend une combinaison d'une zeolithe cristalline avec un métal ou un oxyde métallique comme composé de déshydrogénation oxydante. Comme composés de déshydrogénation, on peut citer l'oxyde ferrique, l'oxyde de potassium, l'oxyde de chrome ainsi qu'un mélange de ferrite de fer, et d'un oxyde d'un métal choisi dans le groupe comprenant le cérium, le zinc, le manganèse, le plomb et leurs mélanges.

D'autres composés de déshydrogénation oxydante consistent en la combinaison des oxydes de chrome, molybdène et phosphore ou des

2568582

oxydes de niobium, vanadium et molybdène. La zéolithe et le composé de déshydrogénation oxydante peuvent être présents à des endroits séparés ou dans une même zone; de préférence on prépare un mélange composite des deux composés par échange ionique, ou par imprégnation partielle du composé de déshydrogénation dans la zéolithe.

Dans le brevet US 4.288.645 on décrit la préparation d'hydrocarbures aromatiques et d'hydrogène à partir d'une charge d'hydrocarbures légers contenant au moins 50 % en poids de propane. On effectue la transformation à une température comprise entre 400 et 700°C et à une pression comprise entre 5 et 10 bars, en présence d'un silicate cristallin contenant du zinc comme promoteur. Le zinc est présent en une quantité comprise entre 0,05 et 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids, et il peut être incorporé dans le silicate par échange ionique ou par imprégnation. Dans le brevet US 4.291.182 de Dautzenberg, on décrit un procédé similaire à celui décrit dans le brevet précédent, excepté que la charge contient plus de 50 % en poids de butanes.

Dans le brevet US 4.403.044 de Post, on décrit un grand nombre de techniques de transformation comprenant les procédés d'aromatisation dans lesquels les charges sont choisies parmi les mélanges monooxyde de carbone et hydrogène, les composés organiques acycliques, les hydrocarbures aliphatiques et/ou cycloaliphatiques et leurs mélanges. On décrit également une grande variété de systèmes catalytiques basés sur la silicalite qui peuvent être utilisés dans les procédés décrits dans ce brevet. Les systèmes catalytiques, basés sur la silicalite comme support comprennent un métal ou une combinaison métallique comprenant du nickel, du cuivre, du zinc, du cadmium, du platine, du palladium, un mélange nickel-tungstène, cobalt-molybdène, nickel-molybdène, zinc-palladium, zinc-cuivre, zinc-rhénium. Parmi d'autres combinaisons métalliques, on peut citer un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome, un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de chrome. Ces métaux peuvent être déposés sur la silicalite par une technique d'imprégnation.

La présente invention a pour objet un procédé nouveau et amélioré

2568582

pour préparer des hydrocarbures aromatiques à partir de charges d'hydrocarbures paraffiniques, en présence d'un système catalytique comprenant une silice cristalline polymorphe et un catalyseur de déshydrogénation à base de métal ou d'oxyde métallique.

Le procédé de la présente invention pour préparer des hydrocarbures aromatiques à partir d'une charge d'hydrocarbures paraffiniques est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes qui consistent à :

- faire passer cette charge dans une zone de réaction où elle est en contact avec un système catalytique comprenant un mélange d'une silice cristalline polymorphe du type silicalite et d'un catalyseur de déshydrogénation à base de métal ou d'oxyde métallique;
- porter cette zone de réaction à une température suffisante pour effectuer la déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques en oléfines, l'oligomérisation des hydrocarbures oléfiniques en naphtènes cycliques et finalement l'aromatization de ces naphtènes;
- assurer des conditions de température, de pression et de concentration en silicalite et en catalyseur de déshydrogénation dans ce mélange pour avoir une relation entre les contraintes thermodynamiques de déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques, et les contraintes cinétiques des réactions de déshydrogénation et d'oligomérisation pour limiter la concentration en oléfines dans la zone de réaction à une valeur telle qu'il n'y a pas de production significative de coke dans le système catalytique.

Selon le procédé de la présente invention, on peut limiter la concentration en oléfines au moyen des contraintes thermodynamiques, des contraintes cinétiques ou par combinaison des deux. De préférence, la constante de vitesse de la réaction d'oligomérisation est supérieure à celle de la réaction de déshydrogénation, ce qui limite la concentration en oléfine à une valeur inférieure à celle de la concentration à l'équilibre, pour les conditions de température et de pression dans la zone de réaction. On préfère avoir une concentration en oléfine dans la zone de réaction de 10% molaire ou moins, basée sur la concentration en paraffines de la charge. On préfère également une constante de vitesse de la

2568582

réaction d'aromatisation plus grande que celle de la réaction d'oligomérisation.

Selon le procédé de l'invention, les effluents liquides et gazeux sont soutirés séparément de la zone de réaction, et les hydrocarbures en $C_3 - C_5$ sont séparés des effluents liquides et gazeux et sont recyclés dans la zone de réaction.

Selon le procédé de l'invention, on utilise de l'oxyde de zinc comme catalyseur de déshydrogénation, et le rapport pondéral oxyde de zinc/silicalite est compris entre 0,1 et 1 et le plus souvent entre 0,4 et 1.

La présente invention est également décrite à l'aide d'un dessin montrant un diagramme schématique du procédé de l'invention.

Selon le procédé de la présente invention, la charge d'hydrocarbures paraffiniques que l'on doit aromatiser, comprend des hydrocarbures de type alcane, substitués ou non et ayant de 2 à 16 atomes de carbone. De préférence la charge est constituée d'une majeure partie d'hydrocarbures en $C_3 - C_5$ pratiquement non branchés.

La conversion des hydrocarbures paraffiniques en hydrocarbures aromatiques peut s'effectuer en trois étapes comprenant la déshydrogénation, l'oligomérisation et l'aromatisation. Bien que ces trois réactions vont être décrites de manière séquentielle, il faut savoir que ces réactions peuvent se passer simultanément dans la zone de réaction. La première réaction implique la déshydrogénation des paraffines pour former des oléfines. Les oléfines peuvent provenir de paraffines, soit par déshydrogénation directe d'une paraffine pour en former l'oléfine correspondante et de l'hydrogène, soit par scission carbone-carbone pour produire des alcanes plus courts et des oléfines. Aux températures qui favorisent la réaction de déshydrogénation thermodynamiquement c'est-à-dire à des températures comprises entre 500 et 700°C, cette réaction est en compétition avec la réaction de scission carbone-carbone. De plus, à ces températures, et en absence de catalyseur de déshydrogénation, le mécanisme prédominant est celui de la scission de la liaison carbone-carbone qui a une énergie de liaison plus faible que celle de la liaison carbone-hydrogène. Plus

2568582

l'alcanes est lourd et plus grande est la tendance vers la scission de la liaison carbone-carbone. Donc, dans le cas de l'éthane, la seule réaction conduisant à la production d'oléfines, est la déshydrogénation directe. Dans le cas du propane, deux réactions de décomposition sont possibles, l'une conduisant au propylène et à l'hydrogène, l'autre conduisant à l'éthylène et au méthane, cette dernière étant légèrement prédominante. Dans le cas du butane, la réaction prédominante est la scission du dernier carbone de la chaîne pour former du propylène et du méthane, l'autre réaction prédominante est celle de la scission du carbone intérieur pour produire de l'éthane et de l'éthylène. Il n'y a qu'une faible proportion pour une déshydrogénation directe, donnant des butènes et de l'hydrogène. Selon le procédé de la présente invention, on utilise un catalyseur de déshydrogénation qui procure une accélération préférentielle de la réaction de déshydrogénation par rapport à celle de la scission carbone-carbone.

Dans la seconde étape de la conversion, on effectue l'oligomérisation des oléfines pour produire des naphthènes cycliques. Ces naphthènes sont ensuite déshydrogénés dans une troisième étape, pour produire les hydrocarbures aromatiques correspondants. Les naphthènes cycliques comprennent les cycloalcane saturés et des hydrocarbures alicycliques non-saturés, les premiers étant prépondérants. Les naphthènes cycliques produits dans la seconde étape, sont des cycles à six liaisons, substitués par des groupes alkyles contenant un total de 1 à 12 atomes de carbone. Les naphthènes cycliques sont déshydrogénés pour produire les hydrocarbures aromatiques correspondants comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène et d'autres alkyl-toluènes.

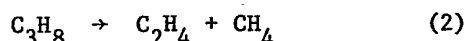
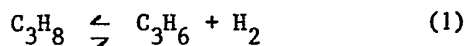
Comme cela est bien connu de l'homme de l'art, une réaction chimique peut être définie thermodynamiquement par sa constante d'équilibre K et cinétiquement par sa constante de vitesse k . La constante d'équilibre est une mesure des concentrations des produits et des réactifs à l'équilibre, tandis que la constante de vitesse est une mesure de la vitesse avec laquelle la réaction s'effectue. Les équilibres des réactions en cause dans le procédé de conversion peut être contrôlé thermodynamiquement en faisant varier la température et la pression. Les vitesses auxquelles

les réactions ont lieu sont fonction des concentrations en produits et en réactifs, de la température, de la pression et de l'activité catalytique.

En résumé, la thermodynamique d'une réaction chimique détermine la quantité relative d'un produit formé lors de la réaction tandis que la cinétique de la réaction détermine la vitesse avec laquelle le produit est formé. Dans le procédé de la présente invention, la thermodynamique chimique de la réaction initiale et la cinétique des autres réactions successives sont balancées par l'utilisation de conditions opératoires appropriées ainsi que de catalyseurs pour éviter une accumulation excessive d'oléfines dans la zone de réaction sans restriction de la conversion des oléfines en naphthènes et en leur déshydrogénation en hydrocarbures aromatiques. Afin de simplifier, la présente invention sera décrite en détail en parlant de propane qui doit être converti en hydrocarbures aromatiques.

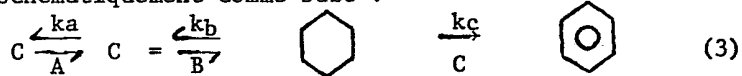
Il est entendu que cette description est également applicable à d'autres paraffines ou mélanges de paraffines.

La décomposition pyrolytique du propane s'effectue selon les réactions suivantes :



La réaction (1) est la moins favorable thermiquement et est fortement réversible aux températures considérées, tandis que la réaction (2) est essentiellement irréversible et possède une constante d'équilibre qui est plus grande que celle de la réaction (1) d'une manière significative. Par exemple, à une température de 527°C, la constante d'équilibre pour les réactions (1) et (2) sont d'environ 0,04 et 60 respectivement. A cette température et à une pression de 6,9 bars, la concentration à l'équilibre de l'oléfine produite par la réaction (1) est de 8 mole %, à comparer à 95 mole % pour la réaction (2).

Les différentes réactions décrites ci-avant peuvent être données schématiquement comme suit :



2568582

Dans cette réaction (3) les paraffines sont indiquées par C, les oléfines par C=, les naphènes (cycloalcanes) par  et les aromatiques par . La réaction A représente la transformation des paraffines en oléfines, la réaction B l'oligomérisation des oléfines en naphènes cycliques et la réaction C représente la déshydrogénation des naphènes en aromatiques.

Il faut rappeler que la conversion en oléfine selon la réaction A s'effectue selon une déshydrogénation directe dans le cas de l'éthane, tandis qu'elle s'effectue par déshydrogénation directe et scission carbone-carbone dans le cas du propane et des paraffines plus lourdes, le dernier type de réaction étant le plus important au fur et à mesure que le poids moléculaire de la charge est plus élevé.

La constante de vitesse pour la production d'oléfines est notée k_a , celle pour l'oligomérisation des oléfines en naphènes est indiquée k_b , tandis que celle pour la déshydrogénation des naphènes en aromatiques est notée k_c . Dans la réaction (3), la réaction A est fortement réversible dans les conditions de conversion en présence d'un catalyseur de déshydrogénation de la présente invention. Dans ces conditions, la réaction B est fortement réversible et la réaction C est essentiellement irréversible.

Les paramètres de conversion thermodynamique ainsi que les systèmes catalytiques multi-composants utilisés dans la présente invention conduisent à la formation d'une faible concentration en oléfines dans la zone de réaction. De préférence, la réaction des produits oléfiniques (C= dans la réaction 3) ne représente pas plus de 10 mole % des hydrocarbures paraffiniques de la charge.

Les systèmes catalytiques multi-composants utilisés dans la présente invention donnent des activités pour les réactions A et C ainsi qu'une activité pour la réaction d'oligomérisation B. Comme on le décrira en détail, l'activité catalytique pour les réactions A et C est assurée par un simple catalyseur de déshydrogénation, bien que l'on puisse utiliser des catalyseurs différents pour les réactions A et C si on le désire. L'activité catalytique de la réaction B est assurée par une silice polymorphe cristalline du type silicalite.

2568582

La silicalite présente une sélectivité pour la formation de composés cycliques ayant moins de 12 atomes de carbone, avec une prépondérance pour les hydrocarbures cycliques ayant neuf atomes de carbone ou moins.

La présence de catalyseur d'hydrogénation favorise la réaction (1) dans le sens de la réaction (2) de manière que la réaction (1) ait un mécanisme prédominant pour la production des oléfines. Les conditions de pression et de température dans la zone de réaction peuvent être contrôlées pour limiter thermodynamiquement la concentration en oléfines au niveau désiré. Dans ce cas, la constante de vitesse k_b peut être la même ou être inférieure à la constante de vitesse k_a . Cependant, il est préférable que la constante k_b soit au moins égale à k_a afin d'éviter une limitation de tout le procédé de conversion. Alternativement, la concentration en oléfines peut être limitée cinétiquement dans la zone de réaction. On ajuste les conditions de température et de pression pour donner une concentration en oléfines supérieure à la concentration maximum, tout en maintenant la concentration en oléfines à une valeur plus basse que celle de l'équilibre en utilisant une constante k_b qui est suffisamment plus grande que k_a pour empêcher que la concentration en oléfine dépasse la limite désirée. Habituellement, on préfère utiliser des contraintes thermodynamiques soit seules ou en combinaison avec des contraintes cinétiques pour la limitation des productions d'oléfines.

On utilise la silicalite et le catalyseur de déshydrogénation en une quantité telle que la constante de vitesse k_b de l'oligomérisation des oléfines soit égale ou plus grande que la constante k_a mais inférieure à la constante k_c . Il faut rappeler que les conditions de température et de pression dans la zone de réaction sont réglées pour avoir une contrainte d'équilibre qui limite la quantité d'oléfines qui peut être obtenu thermodynamiquement. En maintenant une concentration relativement faible des oléfines dans la zone de réaction, on retarde la formation de coke et on prolonge l'activité de la silicalite. Les contraintes d'équilibre relativement basses pour la réaction A vont limiter la vitesse globale de la réaction d'aromatisation si la cinétique de la réaction n'est pas réglée selon la méthode de la présente invention. Cependant, en s'arrangeant

2568582

pour que la constante de vitesse k_b soit égale ou supérieure à la constante de vitesse k_a , les produits oléfiniques de la réaction A seront consommés aussi rapidement qu'ils sont formés. Ceci minimise la concentration en produits résultant de la réaction A avec pour résultat que la réaction est dirigée dans une direction, enlevant ainsi la limitation thermodynamique sur tout le procédé de conversion. En s'assurant que la constante de vitesse k_c est plus grande que la constante k_b , les hydrocarbures naphténiques sont aromatisés aussi rapidement qu'ils sont formés. Ceci limite la décomposition des hydrocarbures naphténiques en produits plus légers, favorisant de la sorte le rendement en aromatiques.

Les systèmes catalytiques utilisés dans la présente invention sont des mélanges physiques d'un catalyseur de type silicalite et d'un catalyseur de déshydrogénation de type métallique ou d'oxyde métallique. Par les termes "catalyseur de déshydrogénation" on entend un catalyseur qui est fortement sélectif pour la réaction (1). En d'autres termes, il s'agit d'un catalyseur qui accélère la réaction (1) par rapport à la réaction (2) de manière à ce que la production d'oléfine provienne principalement de la réaction (1). A titre d'exemples de catalyseurs de déshydrogénation, on peut citer les métaux et les composés métalliques qui comprennent le platine, le rhénium, le zinc, le fer, le cuivre, le gallium, l'antimoine, l'étain, le plomb, le bismuth, le thallium, le cadmium, le chrome comme décrit en détail ci-après. D'autres catalyseurs appropriés qui peuvent préférentiellement accélérer les réactions de déshydrogénation peuvent être utilisés pour autant qu'ils soient compatibles avec la silicalite. Le catalyseur d'oligomérisation est une silice cristalline polymorphe, par rapport à un matériau zéolithique qui est par définition un silicate d'aluminium et qui montre une capacité d'échange vers le calcium, le sodium ou les deux matériaux. Ces silices cristallines sont des silices polymorphes dont la structure a été définie comme étant de la silicalite. Ces matériaux, contrairement aux zéolithes aluminosilicates, ne montrent pas de capacité d'échange appréciable, puisque les tétraèdres AlO_4 ne font pas partie du réseau de la silice cristalline. Pourtant l'aluminium peut être présent dans ces catalyseurs de type silicalite. Cependant, il y

est présent uniquement sous forme d'impuretés dans la source de silice utilisée pour préparer la silicalite, et plus encore, la silicalite contenant une telle alumine ou d'autres oxydes de métaux ne peut être considérée comme étant un métallo-silicate. La méthode de préparation de la silicalite est donnée dans le brevet U.S. de Grose N° 4061724.

On peut mélanger le catalyseur de déshydrogénation et la silicalite de toute manière convenable aussi longtemps que les deux catalyseurs conservent leurs caractéristiques physiques dans le produit final. Par conséquent, le système catalytique peut être sous forme de particules comprenant des granulés de silicalite et des granulés du catalyseur de déshydrogénation mélangés ensemble pour donner le mélange physique des deux catalyseurs. Les granulés comprennent normalement le mélange du catalyseur dans un liant de manière à avoir un mélange relativement homogène. D'autre part, le système catalytique peut être sous forme de granulés formés par mélange de cristallites du catalyseur de déshydrogénation et de cristallites de la silicalite. On peut former ces granulés par n'importe quelle technique, mais en particulier par une technique d'extrusion. On peut former les extrudés en mélangeant les cristallites du catalyseur de déshydrogénation et la silicalite avec un liant pour former un matériau plastique qui peut être extrudé à travers une filière pour former des granulés de dimensions désirées. Lorsque l'on utilise les granulés formés par extrusion, ceux-ci ont en général de 1 à 4 mm. Lorsque l'on utilise des granulés de catalyseur de déshydrogénation et des granulés de silicalite, les particules de catalyseur individuelles ont de 0,2 à 2 mm.

On peut mélanger les cristallites du catalyseur de déshydrogénation sans liant, et dans ce cas les dimensions des particules sont extrêmement petites et de l'ordre de 0.01 mm. ou moins.

L'utilisation d'un système catalytique comprenant un mélange discret des catalyseurs offre plusieurs avantages importants sur les systèmes catalytiques dans lesquels on imprègne la silicalite avec un catalyseur métallique, comme décrit par exemple dans le brevet de Post. Le mélange physique permet l'utilisation de concentrations relativement larges de catalyseurs métalliques sans qu'il y ait colmatage de la struc-

ture poreuse de la silicalite, comme cela arriverait lors d'une utilisation trop importante de composé métallique dans le catalyseur imprégné. Ainsi le système catalytique en particules n'est pas limité par de larges écarts de l'activité catalytique, qui apparaissent notamment dans le cas de catalyseurs imprégnés avec des métaux car le métal est perdu et éliminé de la structure poreuse.

Les avantages qui proviennent de l'utilisation de catalyseurs sous forme de particules par rapport aux systèmes de catalyseurs imprégnés peuvent être obtenus aisément sans accroissement du coût. En fait, le catalyseur sous forme de particules procure une plus grande constance des performances et est également plus simple à formuler et revient moins cher que les catalyseurs imprégnés.

On préfère l'oxyde de zinc comme catalyseur de déshydrogénation. L'oxyde de zinc peut se trouver sous forme de granulés et on peut le mélanger à des granulés de silicalite pour former un système catalytique en particules. Les particules de silicalite et de catalyseur de déshydrogénation peuvent être de toutes dimensions appropriées qui conviennent pour être mélangées ensemble et introduites dans un réacteur. Dans une réaction à l'échelle laboratoire, les particules d'oxyde de zinc et de silicalite avaient de 0,25 à 0,42 et de 0,84 à 2 mm.

D'autre part on peut mélanger des cristallites fin-grain d'oxyde de zinc et de silicalite avec un liant pour former un produit granulé comme décrit ci-dessus. Selon un essai à l'échelle laboratoire, on a extrudé des granulés de 3,2 mm à partir des cristallites d'oxyde de zinc et de silicalite avec de l'alumine comme liant. On peut également employer des granulés de plus petites dimensions comme par exemple 1,6 mm.

En ne tenant pas compte de la forme sous laquelle le mélange se présente, le rapport pondéral oxyde de zinc/silicalite est généralement compris entre 0,1 et 1. Il est cependant souhaitable d'éviter d'utiliser une quantité d'oxyde de zinc telle que le rapport oxyde de zinc/silicalite soit supérieur à 1, afin de maintenir le cokage de la silicalite à un niveau acceptable. Mais il faut au moins utiliser l'oxyde de zinc en une quantité telle que le rapport oxyde de zinc/silicalite soit supérieur à 0,1,

pour avoir une activité suffisante en déshydrogénation. Pour la plupart des charges, on préfère utiliser un rapport oxyde de zinc/silicalite compris entre 0,3 et 0,5.

Les conditions nécessaires de conversion dans la zone de réaction pour limiter thermodynamiquement la concentration en oléfines tout en permettant à la cinétique de la réaction de se dérouler selon la présente invention, peuvent varier quelque peu; elles vont dépendre de la charge et en particulier du système catalytique utilisé.

Comme cela est bien connu, une température d'environ 500°C est nécessaire thermodynamiquement pour obtenir une déshydrogénation. Une augmentation de la température au-dessus de ce niveau tend à conduire les deux types de réaction, déshydrogénation directe et scission carbone-carbone vers la droite, alors qu'un accroissement de pression aura tendance à renverser la réaction vers la gauche, avec une faible influence sur la réaction de scission carbone-carbone. Comme on l'a déjà indiqué, la réaction de fission carbone-carbone devient progressivement plus favorable que la réaction de déshydrogénation et d'autant plus que le poids moléculaire des paraffines de la charge augmente.

Pour des charges contenant principalement des paraffines $C_3 - C_5$ les conditions de conversion sont de l'ordre de 500 à 600°C pour la température et d'environ 2 à 21 bars pour la pression.

En ce qui concerne la relation (3), un accroissement de la température dans la zone de réaction va tendre à diriger les réactions A et C vers la droite et tendra dans le même temps à retarder quelque peu la réaction B. La pression aura un effet inverse, c'est-à-dire qu'une augmentation de pression va promouvoir la réaction d'oligomérisation mais va retarder la conversion des oléfines en aromatiques.

Au cours du travail expérimental de la présente invention, on a testé des systèmes catalytiques en particules pour la conversion du propane en hydrocarbures aromatiques. Au cours des tests, on a utilisé un réacteur à lit fixe qui contenait à tout moment, des quantités égales de silicalite et de catalyseur de déshydrogénation. On a conduit les tests selon approximativement les mêmes conditions de conversion.

La température à l'entrée du réacteur était d'approximativement 520°C, la pression dans le réacteur était d'environ 20 bars, et de vitesse spatiale horaire en poids (WHSV) de la charge par rapport au catalyseur était de 2. Bien que les conditions aient varié quelque peu au cours des tests par rapport aux conditions nominales ci-dessus, ces variations ne doivent pas être considérées comme significatives.

La silicalite utilisée dans les essais avait des cristallites de dimensions inférieures à 0,008 mm, tandis que le rapport silice/alumine dans le réseau tétrahédrique est d'au moins environ 200. On a mélangé ce catalyseur avec une quantité égale d'un catalyseur en particules. Dans le test n° 1, on a utilisé un catalyseur cobalt-molybdène pour l'hydrodésulfuration (Shell HDS S - 444). Dans le test n° 2, le catalyseur de déshydrogénation était un catalyseur composite platine-rhénium (Engelhard 601) et dans le test n° 3, on a utilisé de l'oxyde de zinc (UCI G72D) comme catalyseur de déshydrogénation. Dans chaque cas, on a mélangé des particules de 0,84 à 2 mm. de catalyseur de déshydrogénation avec des particules de silicalites pour former le lit catalytique.

On a effectué l'essai 1 pendant une période de 33 heures, au cours de laquelle le catalyseur a montré une faible activité mais une forte susceptibilité pour le cokage. De plus, très peu de charge a été isolée sous forme de liquide. Les produits aromatiques formés étaient fortement alkylés, les xylènes constituaient 35 % du liquide tandis que les C₉ + les aromatiques plus de 40 %.

On a effectué l'essai n° 2 pendant une période de 44 heures. Pendant les premières 24 heures, le catalyseur a eu une activité très élevée. Ensuite la conversion du propane et des liquides (y compris les C₅ et les hydrocarbures rassemblés dans les gaz effluents du réacteur) a fortement baissé. Le rendement en liquide par rapport à la charge totale (y compris les C₅ et les hydrocarbures) était d'environ 13 % en poids. La conversion du propane était d'environ 56 % en poids et la sélectivité en aromatiques était d'environ 16 % en poids. La selectivité calculée tient compte du recyclage de tous les produits autres que H₂, CO, CO₂, CH₄ et les liquides, était de 38 % en poids. La présence de

vapeur fait décroître fortement la formation de liquide.

Le produit liquide était composé de plus de 95 % d'aromatiques. Une analyse représentative du produit est donnée dans le Tableau I.

Tableau I

Composition	% Molaire
Non-aromatiques	4,5
Benzène	7,9
Toluène	31,5
Ethylbenzène	3,3
p,m - xylène	22,1
o - xylène	6,9
C ₉ ⁺ et plus lourds	23,8

Dans l'essai n° 3, on a utilisé de l'oxyde de zinc comme catalyseur de déshydrogénation, et cela a donné les meilleurs résultats. On a effectué l'essai pendant presque 6 jours pendant lesquels on n'a pas remarqué de formation excessive de coke ou de perte d'activité du catalyseur. Le rendement moyen en liquide était d'environ 15 % en poids par rapport à la charge et d'environ 20 % lorsque l'on inclut les C₅ et les hydrocarbures des effluents gazeux dans la charge. La conversion du propane était d'environ 61 % avec une sélectivité en aromatiques d'environ 24 %, et la sélectivité calculée en tenant compte des produits recyclés comme décrit ci-dessus, était supérieure à 55 %.

Une composition représentative du produit liquide est donnée dans le Tableau II.

Tableau II

Composition	% Molaire
Non-aromatiques	0,5
Benzène	13,6
Toluène	45,2
Ethylbenzène	1,6
p - xylène	6,5
m - xylène	12,5
o - xylène	5,8
C ₉ ⁺ et plus lourds	14,3

On donne dans le Tableau III la composition de la charge et des effluents gazeux pour les essais 1, 2 et 3.

Tableau III

Comp.	Test 1		Test 2		Test 3	
	Charge	Effluent	Charge	Effluent	Charge	Effluent
C5+	0.000	0.431	0.000	2.805	0.000	2.47
H2	0.089	7.241	0.000	7.756	0.000	14.06
C3	97.055	67.245	96.646	37.025	96.646	31.84
C3=	0.540	1.016	0.000	2.479	0.000	4.81
IC4	0.736	1.253	0.187	2.392	0.187	1.02
NC4	0.117	1.846	0.000	3.771	0.000	1.40
C4=-1	0.000	0.056	0.000	0.186	0.000	0.05
IC4=	0.000	0.143	0.000	0.412	0.000	0.14
TC4=	0.000	0.076	0.000	0.225	0.000	0.07
CC4=	0.000	0.054	0.000	0.165	0.000	0.05
IC5	0.000	0.168	0.000	0.347	0.000	0.18
NC5	0.000	0.055	0.000	0.091	0.000	0.02
C2=	0.000	0.521	0.000	1.531	0.000	0.92
C2	0.694	2.780	3.091	16.408	0.000	17.52
CO2	0.009	1.083	0.000	0.032	3.091	0.21
C1	0.020	4.583	0.000	23.523	0.000	25.11
CO	0.148	0.191	0.076	0.012	0.076	0.03
H2S	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.00

On a effectué des essais supplémentaires avec le système catalytique utilisé dans l'essai n° 3, mais en faisant varier la charge et les conditions opératoires. Lorsque l'on a utilisé de l'éthane au lieu de propane, on n'a plus eu pratiquement de conversion et l'effluent gazeux contenait environ 80 % d'éthane avec de l'hydrogène et du méthane comme autres composants principaux. Lorsque l'on a utilisé le butane comme charge, la composition de l'effluent liquide était approximativement la même qu'avec le propane mais le rendement s'était accru de 5 %. La sélectivité en aromatiques était également plus élevée qu'avec le propane.

On a effectué des essais complémentaires avec l'oxyde de zinc comme catalyseur de déshydrogénation ainsi que 5 autres catalyseurs métalliques. Les résultats de ces essais sont indiqués au Tableau IV. Les catalyseurs utilisés dans ces essais sont indiqués par les lettres A à F et signifient :

- A : oxyde de zinc (G7LD)
- B : oxyde de zinc
- C : oxyde de zinc - oxyde de cuivre
- D : catalyseur de déshydrogénation à l'oxyde de fer.
- E : catalyseur de méthanation au nickel
- F : chromite de cuivre.

Dans le Tableau IV, on donne la température du lit catalytique et la pression dans les colonnes 2 et 3, tandis que le type de catalyseur est donné dans la colonne 4 par les lettres A à F, la colonne 5 donne le rapport volumique entre le catalyseur métallique et la silicalite. Les vitesses spatiales horaires sont données en colonnes 6 et 7, tandis que les autres colonnes donnent les rendements. La colonne 9 donne la sélectivité en aromatiques basée sur une simple passe de la charge dans le réacteur, et la colonne 10 donne la sélectivité calculée en tenant compte du recyclage des produits comme décrit plus avant.

Dans l'essai 11 on a chargé le réacteur avec des particules inertes, tandis que dans l'essai 12 la zone de réaction était vide. Dans les autres essais, sauf exception, le système catalytique était un mélange physique de particules de catalyseur ayant des dimensions

de 0,25 à 0,42 mm. Dans l'essai 16, le catalyseur de déshydrogénation et la silicalite étaient des extrudats différents ayant des dimensions originales de 3,2 mm et 1,6 mm respectivement. Dans l'essai n° 22, le système catalytique était constitué de granulés uniformes d'oxyde de zinc et de cristallites de silicalite mélangés ensemble avec un liant et ensuite extrudés en granulés de 3,2 mm. Le rapport pondéral oxyde de zinc/silicalite dans les extrudés était de 1. Dans les essais du Tableau IV, la charge était du propane sauf pour l'essai 14C où c'était de l'éthane.

Dans ces essais, les catalyseurs A, B et C donnent des résultats qui se comparent favorablement à ceux obtenus dans l'essai 3 décrit ci-avant. Le catalyseur D donne également des résultats favorables, mais l'activité du catalyseur décroît avec le temps plus rapidement que les catalyseurs à l'oxyde de zinc. Le catalyseur F se désactive assez rapidement et donne des sélectivités quelque peu plus faibles que celles obtenues avec les autres catalyseurs de déshydrogénation. Le catalyseur de méthanation au nickel ne donne pas d'aromatiques en quantité mesurable.

Selon le procédé de l'invention, on soutire séparément l'effluent liquide et l'effluent gazeux de la zone de réaction. Comme indiqué ci-dessus, l'effluent liquide est fortement aromatique et contient 95 % en poids ou plus de composés aromatiques. Cette teneur plus élevée en aromatiques de l'effluent liquide est particulièrement avantageuse et permet une séparation rapide des hydrocarbures non-aromatiques par simple distillation plutôt que par extraction au solvant habituellement utilisée pour séparer les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques des hydrocarbures aromatiques produits.

Au vu de la limitation imposée sur la conversion des hydrocarbures paraffiniques en oléfines, il est particulièrement avantageux de séparer les hydrocarbures $C_2 - C_5$ des effluents liquide et gazeux et de les recycler dans la zone de réaction. En général, les hydrocarbures recyclés sont surtout des hydrocarbures $C_3 - C_5$.

La présente invention est décrite à l'aide d'un dessin qui donne

un diagramme schématique de l'invention. Lorsque la charge a une teneur en eau inacceptable, on la fait passer sur un appareil de déshydratation (2). La colonne de déshydratation contient un matériau hygroscopique comme de l'hydroxyde de potassium. De préférence on réduit la teneur en eau de la charge à une valeur de 20 ppm ou moins. La charge sortant de la colonne de déshydratation est envoyée au réacteur (4) et on la soumet aux conditions de conversion dans un ou plusieurs lits catalytiques contenant des systèmes catalytiques de l'invention. On peut utiliser plusieurs lits catalytiques avec dispositifs de réchauffage entre chaque lit. Ainsi, lorsque la charge est soutirée d'un lit catalytique, elle est réchauffée à la température désirée, c'est-à-dire 500°C ou plus avant de passer sur un autre lit catalytique. La zone de réaction peut être à lit fixe ou à lit mobile. La zone de réaction peut également comprendre plusieurs réacteurs de manière à permettre la régénération du catalyseur sans interrompre pour autant le procédé.

Les effluents gazeux et liquides qui sortent du réacteur 4 sont soumis à un fractionnement dans les unités 5 et 6 respectivement. Dans l'unité 5, on sépare les hydrocarbures $C_2 - C_5$ du méthane et des gaz inorganiques (CO , CO_2 et H_2) et on les soutire par la conduite 8. Le produit de tête de l'unité de fractionnement 6 comprend les hydrocarbures $C_2 - C_5$, et ils sont mélangés avec le produit de pied de l'unité 5 pour les recycler à l'entrée de la colonne de déshydratation (2). Les aromatiques pratiquement purs sont soutirés au pied de l'unité (6) par la conduite (10).

Bien que l'invention ait été décrite à l'aide d'exemples et de modes d'exécution particuliers, il est entendu que l'homme de métier peut apporter diverses modifications sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

TABLEAU IV

	TEMP °C	PRESS kg/cm ²	CAT	RAPP. VOL	LHSV	WHSV	CONV C ₃ %	SEL PDS EN AR S.PASSE	SEL PDS EN AR RECICLA.	SEL PDS en C ₁	SEL PDS en C ₃	SEL PDS en C ₂	TENEUR EN NON-AR DU LIQ. %	TENEUR EN C ₉ ⁺ DU LIQ. %	TENEUR BENZEN. DU LIQ.
11	536	21	Inerte	5	5		11,5	0	0	13,6	18,2	37,4	0	0	0
12	542	21	Pas	5	5		17,2	0	0	18,1	21,6	24,4	0	0	0
13	534	20,3	C	0,1	4,65	3,04	75,5	21,1	24,0	23,1	1,3	42,9	1,6	16,8	11,7
14A	527	20,6	A	0,1	4,65	3,24	75,6	22,8	24,3	24,4	1,2	45,3	,9	18,4	11,8
14B	516	21,3	A	0,1	9,30	6,49	60,3	14,1	17,6	20,4	3,6	43,6	2,3	14,9	8,5
14C	558	21	A	0,1	11	3,6	5	0	0	0	0	0			
15A	470	3,6	A	0,5	11	6,51	<1								
15B	495	3,6	A	0,5	11	6,51	15,7	5,52	12,6	8,5	12	22,4	1,9	5,6	7,9
15C	508	3,6	A	0,5	11	6,51	17,6	26,7	43,3	7,4	11	19,7	1,8	12,3	9,9
15D	502	3,6	A	0,5	2,28	1,34	34,7	35	47,2	6,3	3,8	32,5	1,1	13,4	14,7
15E	500	21	A	0,5	2,28	1,34	62,8	24	26,4	21,8	,6	43,5	,8	19,4	9,8
16A	504	5	A	0,5	5,1	2,64	8,1	0	0	1,7	19,8	8,3			
16B	527	5	A	0,5	5,1	2,64	15,3	16,3	31,33	16,2	11,7	16,7	3,1	14,9	6,9
16C	527	5	B	0,5	2,33	1,2	28,3	32,8	46,6	15,9	6,3	18,6	2,2	12,9	11,6
17A	511	3,6	B	0,5	11	6,4	17,2	28	45,2	8,2	11,8	20,5	2,2	11,3	11,3
17B	522	3,5	B	0,5	11	6,4	19,7	30,4	47,8	8,2	11,9	20,2	,7	19,1	12,5
22A	504	3,5	B	0,5	12	6,1	8								
22B	504	21,6	B	0,5	5,4	2,8	14,3	15	33,5	5,8	11,7	22,6	2,1	20,3	8
19	542	21	2F	0,1	4,65	3,14	70,8	12,7	17,9	26,7	3,7	28,3	3,9	20,6	8,6
20	532	21	2D	0,1	4,65	3,01	55,6	16,1	27,4	20,1	3,5	19,9	5,3	25	5,2
21	520	21	2D	0,1	5,01	3,25	41,6	15	30,8	11,5	12,3	21,8	3,1	32,4	3,2
23	560	21,3	2E	0,1	4,65	3,52	100	0	0						

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de production de composés aromatiques à partir d'une charge contenant des hydrocarbures paraffiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à :
 - a) faire passer cette charge dans une zone de réaction où elle est mise en contact avec un système catalytique comprenant un mélange physique, sous forme de particules, de silice cristalline polymorphe du type silicalite et de métal ou oxyde métallique comme catalyseur de déshydrogénation,
 - b) porter cette zone de réaction à une température suffisante pour qu'il se produise une déshydrogénation des hydrocarbures paraffiniques en oléfines, une oligomérisation des hydrocarbures oléfiniques en naphtènes cycliques et une aromatisation de ces naphtènes, et
 - c) assurer des conditions de température, pression et concentrations relatives de silicalite et de catalyseur de déshydrogénation dans le mélange pour établir une relation entre la contrainte thermodynamique pour la déshydrogénation de ces hydrocarbures paraffiniques et les cinétiques des réactions de déshydrogénation et oligomérisation, afin de limiter la concentration en oléfines dans la zone de réaction à une valeur qu'il ne se forme pratiquement pas de coke sur le système catalytique.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la constante de vitesse de la réaction d'oligomérisation est au moins aussi grande que la constante de vitesse de la réaction de déshydrogénation, afin de limiter la concentration en oléfines à une valeur inférieure à celle

de la concentration à l'équilibre aux conditions de pression et température dans la zone de réaction.

- 3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la constante de vitesse de la réaction d'oligomérisation est inférieure à celle de la réaction d'aromatisation.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température dans la zone de réaction est d'au moins 500°C, notamment entre 500°C et 600°C, plus particulièrement entre 520° et 550°C.
- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la pression dans la zone de réaction est d'au moins 2 bars, notamment entre 2 et 21 bars.
- 6) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en plus à soutirer séparément les effluents gazeux et liquide de la zone de réaction, à séparer les hydrocarbures $C_2 - C_5$ de chaque affluent et à recycler ces hydrocarbures $C_2 - C_5$ dans la zone de réaction.
- 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on traite ces hydrocarbures $C_2 - C_5$ qui ont été séparés de façon à obtenir un mélange de recyclage contenant surtout des hydrocarbures $C_3 - C_5$, ce mélange étant recyclé dans la zone de réaction.
- 8) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur sous forme de particules consiste en pastilles formées de cristallites de catalyseur de déshydrogénation et de silicalite, ces pastilles ayant avantageusement une dimension moyenne de 1 à 4 millimètres.
- 9) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur sous forme de particules comprend des granulés de silicalite et des granulés de catalyseur de déshydrogénation d'une dimension moyenne de 0,2 à 4 millimètres et qui sont mélangés ensemble pour former un mélange physique en particules.
- 10) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de déshydrogénation est l'oxyde de zinc.

- 11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport en poids entre l'oxyde de zinc et la silicalite dans le mélange catalytique est compris entre 0,1 et 1, et plus particulièrement entre 0,3 et 0,5.
- 12) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en plus une étape consistant à interrompre le passage de la charge dans la zone de réaction et à amener de l'air enrichi en azote dans cette zone tout en maintenant la zone de réaction à une température de 400° à 500°C pour régénérer le catalyseur.

planche unique

