(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 676 181**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 05673**

(51) Int Cl[5] : B 01 J 8/06; C 07 C 5/333, 11/02//C 10 G 45/58

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 06.05.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 13.11.92 Bulletin 92/46.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE* — FR.

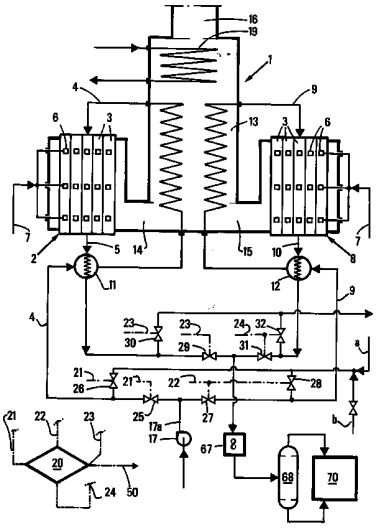
(72) **Inventeur(s) :** Duee Didier, Mank Larry, Renard Pierre, Vacher Philippe, Minkkinen Ari, Burzynski Jean-Pierre et Léger Gérard.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :**

(54) Dispositif de conversion d'hydrocarbures dans une enceinte chauffée par des moyens de chauffage radiants à flux thermique variable et son utilisation.

(57) - L'invention concerne un dispositif de conversion d'hydrocarbures comprenant au moins une enceinte (1) contenant au moins un réacteur (2) dans lequel est effectué une réaction endothermique et qui comporte une pluralité de tubes (3) sensiblement parallèles entre eux remplis d'un catalyseur en lit fixe. Ces tubes sont disposés en rangées sensiblement parallèles et sont chauffés par un pluralité de moyens (6) de chauffage radiants tels que des brûleurs à fibre céramique, disposés en nappes sensiblement parallèles, indépendantes entre elles qui sont sensiblement perpendiculaires aux tubes. Le dispositif comporte en outre des moyens (9, 28) de régénération du catalyseur usagé et des moyens (20) de changement en altemance reliant les tubes alternativement à la charge et aux moyens de régénération. Le dispositif comporte, de plus, des moyens (50) de contrôle et de régulation de la température des tubes connectés auxdites nappes des moyens de chauffage.
- Application à la déshydrogénation de l'isobutane.



FR 2 676 181 - A1

L'invention concerne un dispositif de conversion d'hydrocarbures mettant en jeu une réaction endothermique de production d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur en lit fixe suivie d'une réaction exothermique de régénération du catalyseur sur lequel s'est déposé du coke.

Elle concerne l'utilisation du dispositif notamment dans la production d'hydrocarbures oléfiniques ou comportant une double liaison à partir d'une charge d'hydrocarbures, par exemple aliphatiques comportant 2 à 20 atomes de carbone. En particulier, elle s'applique à la synthèse d'isobutène qui est utilisé notamment pour la préparation du MTBE (méthyl tertio-butyl éther).

A titre illustratif, la description qui va suivre décrit le dispositif selon l'invention utilisé dans la production d'hydrocarbures oléfiniques ou comportant une double liaison, à partir d'une charge d'hydrocarbures aliphatiques de 2 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur zéolithique.

La valorisation des coupes en particulier aliphatiques à bas point d'ébullition telles que la coupe C_4 de vapocraquage ou de craquage catalytique et la coupe LPG, justifie l'intérêt que l'on peut porter à la mise en oeuvre de procédés de conversion de ces hydrocarbures qui soient performants, sélectifs et économiques tout en contribuant également à la formation d'hydrogène.

La réaction de production d'hydrocarbures oléfiniques a été décrite, notamment dans les brevets (HOUDRY) US 4 704 497. Elle met en oeuvre un catalyseur comprenant de l'alumine ou un catalyseur zéolithique cristallin à base de silice et d'alumine de type MFI.

Les processus élémentaires mis en jeu dans la transformation des hydrocarbures aliphatiques en hydrocarbures oléfiniques sont principalement la déshydrogénation des paraffines.

Globalement, la réaction est endothermique, la vitesse de réaction est sensible aux variations de température et ces réactions successives s'accompagnent d'un dépôt de coke sur le catalyseur et d'une réduction des oxydes métalliques contenus dans le catalyseur, ce qui le désactive très rapidement et réduit la durée de cycle.

Un des problèmes à résoudre consiste donc à assurer une uniformité du chauffage de la zone réactionnelle aux environs de 500 à 600 °C permettant d'obtenir un profil de température le plus plat possible dans celle-ci, sachant de plus que le catalyseur est sensible à une

augmentation de température et qu'il peut être détruit lorsque la température critique est dépassée.

En effet, on a remarqué que la demande en chaleur n'est pas constante au cours de l'avancement de la réaction endothermique de production d'hydrocarbures oléfiniques et de la réaction exothermique de régénération du catalyseur usagé.

Par ailleurs, un autre problème à résoudre est relatif à la régénération du catalyseur qui doit être rapide, et de fréquence variable suivant la température de la réaction directement dépendante de la charge à traiter et donc suivant la quantité de coke déposé. En général, cette régénération est effectuée par exemple toutes les dix heures et elle doit être suffisamment douce afin de préserver les performances du catalyseur et minimiser son taux de renouvellement.

De plus, lors de la phase de régénération du catalyseur usagé, il est préférable, pour conserver le plus longtemps possible l'activité du catalyseur, d'atteindre le plus rapidement possible la température de combustion du coke et de maintenir un niveau de température sensiblement constant tout le long des tubes et de ce fait un niveau d'activité homogène.

Il a été préconisé alors d'introduire les gaz de régénération à un niveau de température très élevé (600-700 °C) afin de ne pas trop refroidir le catalyseur à l'entrée du réacteur et de compenser le déficit en coke nécessaire à l'initiation de la réaction.

Il a aussi été préconisé d'ajouter un carburant gazeux ou liquide en quantité suffisante pour augmenter la température du gaz de régénération avant qu'il entre dans le réacteur.

Ces solutions présentent l'inconvénient d'initier le craquage des molécules d'hydrocarbures, et de favoriser l'apparition de sous-produits indésirables et d'altérer le catalyseur.

L'objet de l'invention est de répondre aux problèmes soulevés ci-dessus de façon à améliorer les taux de conversion en hydrocarbures produits et la durée de vie du catalyseur.

L'invention concerne donc un dispositif de conversion d'hydrocarbures comprenant au moins une enceinte (1) contenant au moins un réacteur (2) dans lequel est effectué une réaction endothermique et qui comporte une pluralité de tubes (3) sensiblement parallèles entre eux et alimentés en parallèle, les tubes étant remplis d'au moins un catalyseur en lit fixe, des moyens

(4) d'alimentation en une charge reliés à une extrêmité desdits tubes et des moyens de récupération (5) d'un effluent connectés à l'autre extrêmité desdits tubes, lesdits tubes étant disposés en rangées sensiblement parallèles et étant chauffés dans des conditions appropriées par une pluralité de moyens (6) de chauffage radiants tels que des brûleurs à fibre céramique, disposés en nappes sensiblement parallèles, indépendantes entre elles, qui sont sensiblement perpendiculaires aux tubes, lesdits moyens de chauffage comprenant une alimentation (7) en comburant et en carburant et une évacuation (16) des fumées de combustion reliée audit réacteur, ledit dispositif comportant en outre des moyens de régénération (9, 28) du catalyseur usagé adaptés à régénérer le catalyseur usagé dans lesdits tubes, comprenant des moyens de purge des tubes par au moins un gaz approprié, des moyens (9a, 9b) d'alimentation en au moins un gaz de régénération et des moyens d'évacuation (10, 32) de l'effluent de régénération, ces moyens de régénération étant connectés auxdits tubes, et des moyens (20) de changement en alternance adaptés à relier les tubes alternativement aux moyens (4) d'alimentation en charge et aux moyens (5) de récupération de l'effluent puis auxdits moyens de régénération (9, 28) du catalyseur, ledit dispositif comportant de plus des moyens (50) de contrôle et de régulation de la température des tubes connectés auxdites nappes des moyens de chauffage.

Les moyens de chauffage comprennent généralement une alimentation en carburant et en comburant et des moyens d'évacuation des fumées de combustion connectés par des passages appropriés à une chambre de convection, elle-même reliée à une cheminée. La chambre de convection peut comprendre un échangeur de chaleur adapté à préchauffer la charge, les gaz de purge et de régénération.

Par charge, on entend des hydrocarbures et éventuellement au moins un autre gaz tel que l'hydrogène et/ou la vapeur d'eau nécessaire à la réaction endothermique.

Les tubes utilisés dans le cadre du dispositif ont généralement une longueur de 2 à 20 m. Ils peuvent être cylindriques ou annulaires. Dans le cas de tubes annulaires, ils comprennent une partie annulaire périphérique contenant le catalyseur et une partie centrale.

Selon une première variante, la charge est introduite dans la partie annulaire à une extrêmité, y circule axialement et l'effluent circule dans l'autre sens dans la partie centrale du tube où il est récupéré à l'autre extrêmité située du même côté du tube. Dans ce cas, les tubes sont chauffés à leur périphérie par les moyens de chauffage.

Selon une deuxième variante préférée, la charge est introduite dans la partie annulaire en forme de U, à sa base par exemple, y circule axialement et les effluents sont évacués aux extrémités des branches du U ou vice-versa.

La partie centrale de ces tubes est occupée partiellement par les moyens de chauffage de forme avantageusement cylindrique, jointifs ou séparés, adaptés à chauffer selon le principe énoncé ci-avant l'intérieur des tubes c'est-à-dire la partie annulaire contenant le catalyseur, l'alimentation de ces brûleurs et l'évacuation des fumées de combustion s'effectuant du même côté, côté sortie de l'effluent hydrocarboné. La distance entre les brûleurs et la paroi interne des tubes est habituellement comprise entre 0,2 et 10 fois l'épaisseur annulaire contenant le catalyseur. Ces tubes sont avantageux en raison de leur grande capacité et de leur compacité dans les réacteurs.

Dans le cas de tubes cylindriques, leur diamètre interne est de 10 mm à 200 mm. Ils sont disposés en rangées sensiblement parallèles et avantageusement verticales. Chaque rangée peut contenir une ou plusieurs lignes de tubes. La distance entre l'axe de chaque tube est en général comprise entre 1,5 et 6 fois son diamètre externe et les brûleurs sont en règle générale disposés à la périphérie des tubes.

Selon une autre caractéristique, le dispositif comprend habituellement des moyens de régénération adaptés à régénérer le catalyseur usagé dans les mêmes tubes où s'est déroulée la réaction de production d'hydrocarbures. Ces moyens de régénération comportent en général une alimentation en gaz de régénération à l'une des extrémités du faisceau de tubes et une évacuation de l'effluent de régénération à l'autre extrêmité, cette extrêmité pouvant se trouver du même côté, par exemple avec des tubes annulaires.

Le dispositif peut comporter également des moyens adaptés à relier les tubes réactionnels alternativement aux moyens de régénération puis aux moyens nécessaires à la réalisation de la réaction, en particulier à relier une extrêmité des tubes aux moyens d'alimentation en charge et l'autre extrêmité aux moyens d'évacuation de l'effluent produit, cette extrêmité pouvant se trouver du même côté dans le cas de tubes annulaires.

Selon un mode de réalisation préféré, le dispositif peut comprendre au moins une enceinte avec un premier réacteur contenant une pluralité de tubes réactionnels et un deuxième réacteur comportant une pluralité de tubes de régénération adaptés à régénérer le catalyseur, le premier et le second réacteur communiquant par au moins un passage (14, 15) avec une

chambre de convection reliée à l'extérieur par des moyens appropriés (cheminée), ces tubes de régénération étant reliés à une extrêmité à une alimentation en gaz de régénération et à l'autre extrêmité à une évacuation d'un effluent de régénération et comprenant en outre les moyens de changement en alternance adaptés à relier les tubes réactionnels alternativement aux moyens d'alimentation en charge et aux moyens de récupération de l'effluent, puis à l'alimentation en gaz de régénération et à l'évacuation de l'effluent de régénération, ces moyens étant adaptés à relier en outre les tubes de régénération alternativement à l'alimentation en gaz de régénération et à l'évacuation de l'effluent de régénération, puis aux moyens d'alimentation, en charge et aux moyens de récupération de l'effluent d'hydrocarbures, les tubes réactionnels opérant en phase dite réactionnelle pendant que les tubes de régénération opèrent en phase dite de régénération dans un premier temps et les tubes réactionnels devenant ensuite des tubes de régénération tandis que les tubes de régénération deviennent des tubes réactionnels dans un deuxième temps.

La technologie de conception très souple grâce à l'aspect modulaire de sa mise en oeuvre peut être adaptée aussi bien aux petites qu'aux grandes capacités, la souplesse et la flexibilité d'utilisation du chauffage dans de courts délais étant un atout supplémentaire.

Selon une autre caractéristique du dispositif, les moyens de contrôle et de régulation peuvent comprendre au moins une sonde de température reliée à une première partie des tubes côté alimentation et au moins une autre sonde de température connectée à une seconde partie subséquente des tubes, ces deux sondes délivrant des signaux, des moyens de traitement et de commande adaptés à recevoir les signaux, à les comparer à des valeurs de référence et à transmettre des informations par d'autre signaux susceptibles d'asservir les moyens de chauffage des premières et deuxièmes parties des tubes.

L'invention concerne aussi l'utilisation de ce dispositif notamment dans un procédé de production d'hydrocarbures oléfiniques à partir d'une charge comprenant des hydrocarbures aliphatiques susceptibles d'être déshydrogénés ayant de 2 à 20 atomes de carbone.

On effectue généralement :

a) une phase réactionnelle de production d'hydrocarbures oléfiniques au cours de laquelle on fait circuler ladite charge, éventuellement préchauffée, dans lesdits tubes contenant la composition catalytique dans des conditions appropriées et on recueille un effluent riche en hydrocarbures oléfiniques ;

b) une phase de purge des tubes, avec au moins un gaz approprié, après la phase réactionnelle et après une phase de régénération du catalyseur définie ci-dessous, et on recueille un effluent de purge ;

c) et une phase de régénération, dans lesdits tubes de l'enceinte, du catalyseur en lit fixe sur lequel s'est déposé du coke lors de la phase réactionnelle dans des conditions de régénération appropriées, et on récupère un effluent de régénération. On effectue habituellement, lors de la phase réactionnelle, le chauffage des tubes par une pluralité de moyens de chauffage radiants appropriés, selon l'invention, disposés en nappes sensiblement parallèles, indépendantes entre elles, qui sont sensiblement perpendiculaires aux tubes, lesdits moyens de chauffage étant adaptés à chauffer une première partie (côté alimentation) des tubes avec un flux thermique supérieur au flux thermique moyen nécessaire à la production d'hydrocarbures oléfiniques, et à chauffer une deuxième partie des tubes subséquents de la première avec un flux thermique au plus égal audit flux thermique moyen de telle façon que l'isothermicité du catalyseur soit sensiblement maintenue, et on évacue éventuellement de l'enceinte des fumées de combustion provenant desdits de chauffage.

Par hydrocarbures oléfiniques, on entend un hydrocarbure comportant au moins une double liaison.

Selon une caractéristique de procédé, on peut chauffer de 1 à 50 % de la longueur des tubes réactionnels, côté alimentation, avec un flux thermique compris entre 101 et 500 % du flux thermique moyen de l'enceinte réactionnelle et la partie restante des tubes avec un flux thermique compris entre 10 et 100 % dudit flux thermique moyen.

On définit le flux thermique moyen de l'enceinte par le rapport de la puissance absorbée pour une réaction considérée sur la somme de la surface extérieure des tubes de ladite enceinte.

De manière avantageuse, on peut chauffer de 1 à 40 % et de préférence de 1 à 35 % de la longueur des tubes réactionnels, côté alimentation avec un flux thermique compris entre 120 et 300 % et de préférence 150 à 200 % du flux thermique moyen et la partie restante des tubes avec un flux thermique compris entre 60 et 85 % et de préférence entre 65 et 75 % du flux thermique moyen.

Dans ces conditions, le profil de température tout le long du tube est sensiblement plat compte tenu d'une demande plus importante en chaleur dans la première partie du tube que dans la partie restante. Dans ce cas, l'utilisation du catalyseur peut être optimisée en relation avec le quasi maintien de son activité le plus longtemps possible.

Les moyens de chauffage utilisés peuvent avantageusement être ceux décrits dans le brevet US 4 664 620 et qui comprennent des brûleurs de forme sensiblement cylindrique allongée à matrice en fibre de céramique qui brûlent, sans flamme, dans les espaces intersticiels entre les fibres, un mélange de combustible gazeux et d'air et qui transfèrent la chaleur par radiation.

Ils ont par ailleurs l'avantage de dégager lors de la combustion peu de No_x, peu de Co et d'hydrocarbure. Leur utilisation est par ailleurs très souple et d'une grande flexibilité, la quantité de chaleur dégagée pouvant être contrôlée et pouvant préchauffer la charge, les gaz de purge et de régénération.

De plus, ils sont d'une très faible inertie, ce qui est appréciable en cas d'un arrêt inopportun d'alimentation de la charge ou d'un dépôt de coke excessif sur le catalyseur pouvant interrompre l'alimentation de la charge.

Selon une autre caractéristique du procédé, on effectue habituellement une phase de purge entre la phase de production d'hydrocarbures oléfiniques et la phase de régénération du catalyseur usagé. Pour ce faire, on stoppe l'alimentation en la charge des tubes, et on purge au moins une fois les tubes avec un gaz inerte comme l'azote dans des conditions de débit et de température telles que la température du catalyseur reste sensiblement constante. Cette phase de purge pourra être reproduite entre une phase de régénération et une phase réactionnelle. De ce fait, le catalyseur est sous atmosphère de gaz inerte avant d'être mis en contact soit avec de l'oxygène lors de sa phase de régénération soit avec des hydrocarbures lors de la phase réactionnelle.

Durant la phase de purge, il est cependant préférable de pouvoir maintenir une température du catalyseur sensiblement constante tout le long des tubes réactionnels soit dans l'optique d'une régénération subséquente du catalyseur soit dans l'optique d'une phase de déshydrogénation de la charge hydrocarbonée. Cette température qui peut être contrôlée, sera de préférence la plus proche possible de la température de la phase de réaction et de celle de la phase de régénération afin d'éviter des discontinuités de profil qui altèrent les propriétés du catalyseur et qui fatiguent le matériau.

Par ailleurs, le maintien du chauffage durant la période de purge favorise la stabilité du préchauffage du gaz de la charge, de la purge ou de la régénération, au plus haut niveau possible.

Selon une autre caractéristique du procédé, on effectue en général la phase de régénération du catalyseur en injectant le gaz inerte, de préférence préchauffé et au moins un gaz contenant de 0,01 à 5 % en volume d'oxygène moléculaire et de préférence de 0,4 à 0,8 % en volume dans les tubes et on chauffe de 1 à 50 % et de préférence de 1 à 35 % de la longueur des tubes côté alimentation avec un flux thermique compris entre 5 et 100 % du flux thermique moyen de l'enceinte dans des conditions telles que l'exothermicité de la réaction de combustion du coke est contrôlée et la température du catalyseur est maintenue sensiblement constante le long des tubes réactionnels.

La phase de régénération du catalyseur peut aussi être effectuée en plusieurs étapes successives :

a) une combustion à l'aide d'au moins un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire dans les proportions indiquées ci-avant et à une température comprise en général entre 400 et 650 °C et avantageusement 500-550 °C,

b) une oxychloration au moyen d'un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire et simultanément du chlore ou un composé chloré, de préférence en présence d'air humide, de chlore et d'azote à une température comprise entre 450 et 550 °C,

c) éventuellement, une calcination finale au moyen d'un gaz renfermant en général une concentration plus forte en oxygène notamment si on a réalisé l'oxychloration avec de l'air humide.

Bien évidemment, le passage de la phase de régénération à la phase de production d'hydrocarbures s'effectue en général par une phase de purge comme ci-dessus par exemple, qui amènera le catalyseur d'une atmosphère oxydante à une atmosphère inerte, suivie avantageusement d'une réduction sous H_2 avant le début de la phase réactionnelle.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, l'enceinte réactionnelle peut comprendre au moins un module comportant deux ensembles de tubes disposés en

rangées sensiblement parallèles. On effectue en général la phase réactionnelle dans l'un de ces ensembles de tubes pendant que l'on effectue la phase de régénération du catalyseur dans l'autre ensemble de tubes. La régénération étant sensiblement terminée, après la période de purge, les tubes fonctionnant auparavant en régénération peuvent fonctionner alors en réacteur de production d'oléfines.

Ce fonctionnement en alternance par un jeu de vannes contrôlées par des moyens appropriés s'avère très souple.

L'homogénéité de température du lit de catalyseur durant la phase de production d'hydrocarbures est un avantage lors de sa régénération dans les mêmes tubes. Le profil de coke déposé tout le long du tube est sensiblement constant d'où une température de régénération plus uniforme.

Le procédé ainsi décrit permet de réduire le temps de passage entre le cycle de réaction et le cycle de régénération puisque la température est sensiblement la même dans les deux cas et puisqu'il est effectué dans les mêmes tubes.

La réaction de déshydrogénation s'effectue en général à une pression comprise entre 0,2 et 20 bars absolus (1 bar = 0,1 MPa) et à une température de 500 à 800 °C en fonction de la nature de la charge, la température étant avantageusement de 600 à 700 °C pour le propane et de 550 à 650 °C pour l'isobutane ou la coupe renfermant l'isobutane sous une pression préférée de 1 à 3 bar absolus. Les vitesses spatiales préconisées sont habituellement de 0,5 à 20 h^{-1} et préférentiellement de 1,5 à 2,5 h^{-1}.

Le catalyseur peut être celui décrit par exemple dans le brevet US 4 806 624. Il peut comprendre par exemple un support amorphe ou cristallin, de préférence de l'alumine, ayant une surface spécifique de 25 à 500 m^2/g environ.

Il comprend avantageusement au moins un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments, c'est-à-dire choisi dans le groupe formé par le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'irridium et le platine.

Il comprend, en outre, avantageusement au moins un promoteur choisi parmi les éléments du groupe VII B, par exemple le manganèse et le rhénium, de préférence le rhénium ou du groupe IVA, de préférence l'étain.

Le catalyseur peut être neutralisé par au moins un composé comportant un élément alcalin ou alcalino-terreux, avantageusement le calcium, le strontium, le baryum et le radium, de préférence le potassium.

Le catalyseur choisi sera fonction de la charge à traiter.

Le catalyseur utilisé peut être aussi une zéolithe cristalline comme les mordénites naturelles ou de synthèse.

Ces zéolithes pourront contenir avantageusement au moins un métal cité ci-avant.

On peut également utiliser des zéolithes synthétisées en milieu fluorure avec ou sans métal, ce métal pouvant être dans la charpente ou hors charpente.

La charge d'hydrocarbures peut comprendre des hydrocarbures saturés ou insaturés avec une seule double liaison, avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone. Ces hydrocarbures peuvent être du propane, du n-butane, du n-pentane, les isomères du butane et du pentane ou leurs mélanges. Ils peuvent être aussi par exemple du propène, des butènes et des pentènes et sont en général des produits résultant de la déshydrogénation de la charge d'origine, qui sont recyclés.

Ces hydrocarbures peuvent être introduits purs ou dilués avec un gaz inerte dans le lit fixe.

A ces hydrocarbures, est associé en général, dans la charge, de l'hydrogène provenant d'un recyclage du produit final séparé, ou de la vapeur d'eau.

Le recyclage de l'hydrogène est tel que le rapport en moles H_2 sur hydrocarbures est compris entre 1 et 10, de préférence entre 2 et 5. De même, le rapport en moles H_2O sur hydrocarbures peut être compris entre 1 et 10 et de préférence entre 2 et 5.

On a obtenu d'excellents résultats avec une charge comprenant de l'hydrogène et de l'isobutane provenant d'une coupe C_4 de vapocraquage ou de craquage catalytique, ou bien d'une coupe LPG dans laquelle on trouve des butanes en grande quantité.

Par exemple, la charge peut avoir la composition suivante :

isobutane 20-93 %
n-butane 5-78 %
$C_3 + C_5$ 2-5 %

Le dispositif selon l'invention permet ainsi de manière très rapide et par un contrôle aisé de la température de l'enceinte d'accepter des charges de composition variable. Il permet aussi d'ajuster le taux de régénération du catalyseur en fonction du bilan thermique et en fonction du taux de coke sur le catalyseur qui dépend notamment de la nature de la charge. Par ailleurs, un autre avantage est dû au fait que la charge, les gaz de purge et les gaz de régénération peuvent être préchauffés, notamment dans la chambre de convection des fumées de combustion des moyens de chauffage et introduits à une température adéquate.

De manière générale, les conditions opératoires sont optimisées de façon à convertir 10 à 70 % par passe, de la charge et de préférence 30-50 % avec une sélectivité en oléfines d'au moins 85 % et de préférence 90-95 %. Le rendement par passe en oléfines produites (iso et n) est généralement supérieur à 20 % et de préférence compris entre 30 et 50 % en poids.

On peut recycler, après séparation des effluents la partie de la charge non convertie.

Des taux de conversion plus importants peuvent être obtenus avec des charges plus lourdes ; par exemple au moins 95 %.

La régénération est généralement effectuée à une température comprise entre 400 et 650 °C et de préférence entre 500 et 550 °C.

L'invention sera mieux comprise au vu des figures ci-dessous illustrant de manière schématique le procédé et le dispositif selon l'invention, parmi lesquelles :

- la figure 1 montre une coupe longitudinale de l'enceinte réactionnelle contenant une section réactionnelle et une section de régénération séparée par une chambre de convection ;

- la figure 2 représente les moyens de chauffage des tubes ainsi que les moyens de contrôle et de régulation qui les asservissent.

Selon la figure 1, une enceinte réactionnelle 1 ayant des parois revêtues d'un matériau isolant comprend un réacteur 2 comportant une pluralité de tubes 3 en acier inox de forme sensiblement cylindrique qui contiennent un lit fixe d'un catalyseur adapté à la production d'hydrocarbures mono ou dioléfiniques. Ces tubes distants les uns des autres d'une longueur d'environ 2 fois leur diamètre, mesurée à partir de l'axe, sensiblement verticaux sont disposés en rangées sensiblement parallèles contenant deux lignes de tubes, de préférence décalés. Entre les rangées sont situés une pluralité de brûleurs 6 de forme sensiblement cylindrique allongée à matrice en fibre de céramique brûlant sans flamme un mélange de combustible gazeux et d'air apporté par une alimentation 7. Ces brûleurs sont disposés en nappes sensiblement parallèles, indépendantes entre elles qui sont sensiblement perpendiculaires aux tubes réactionnels. Les nappes peuvent comprendre un ou plusieurs brûleurs et la distance entre brûleurs est généralement comprise entre 0,5 et 2,0 m. Par ailleurs, la distance entre brûleurs et tubes est généralement comprise entre 0,2 et 0,8 m, avantageusement entre 0,3 et 0,5 m. Ces brûleurs radiants sont adaptés à chauffer une première partie des tubes (côté alimentation) avec un flux thermique d'environ 180 % du flux thermique moyen de l'enceinte sur une longueur d'environ 30 % de la longueur des tubes qui peut atteindre 8 m. La partie restante des tubes est chauffée avec un flux thermique égal à environ 70 % du flux thermique moyen. Dans ces conditions, la réaction peut démarrer instantanément et il n'est pas nécessaire de trop préchauffer la charge qui risquerait de se craquer.

Les fumées de combustion des brûleurs sont évacuées par un passage 14 vers une chambre de convection 13 dans laquelle la charge peut être préchauffée. Un récupérateur de chaleur 19 peut aussi y être incorporé. Les fumées sont évacuées par une cheminée 16.

Les tubes de réacteur sont alimentés en parallèle par une charge comprenant des hydrocarbures aliphatiques, une coupe C_4 par exemple, amenée par des lignes 17a et 4, grâce à une pompe 17. La charge comprend aussi de l'hydrogène recyclé amenée par une ligne 17b. Cette charge peut être aussi préchauffée par un échangeur thermique 11 en amont de son passage dans la section de convection, cet échangeur recevant de la chaleur de l'effluent du réacteur qui est évacué, en parallèle par une ligne 5 reliée à l'échangeur. L'effluent est ensuite dirigé par un jeu de vannes appropriées 29 vers un aéro-réfrigérant 67 puis vers un ballon séparateur 68 de gaz et de liquide et enfin vers une section de fractionnement 70 permettant de recueillir les hydrocarbures produits par une ligne 71, un gaz enrichi en hydrogène qui peut être recyclé par une ligne 17b ainsi que la charge non convertie qui peut être recyclée.

L'enceinte réactionnelle comprend selon la figure 1 décrite ci-dessus une cellule de réaction. Elle comprend aussi une cellule de régénération 8 disposée de manière sensiblement symétrique par rapport à l'axe de l'enceinte passant par la section de convection. En fait, cette cellule de régénération est sensiblement identique à la cellule de production d'hydrocarbures puisque les deux réacteurs opèrent de manière alternée, l'une opérant en phase de production d'hydrocarbures pendant que l'autre opère en phase de régénération du catalyseur.

La cellule 8 opérant en régénération comprend donc la pluralité de tubes 3 décrits ci-dessus disposés en rangées entre lesquelles sont situés les brûleurs 6 disposés en nappes et qui sont adaptées à chauffer les tubes dans des conditions de régénération décrites ci-avant. Les gaz de combustion des brûleurs 6 sont dirigés par un passage 15 vers la chambre de convection 13. Ces tubes contiennent le catalyseur sur lequel s'est déposé du coke durant la phase précédente de production d'hydrocarbures. Tout d'abord, le gaz utilisé pour la purge (l'azote) amené par la ligne 9a, puis un mélange d'azote et d'air (0,5 % d'oxygène en volume) amené par les lignes 9a et 9b sont introduits après avoir été comprimés, à l'entrée du régénérateur 8 par la ligne 9 et la vanne 28. L'alimentation des tubes s'effectue en parallèle et dans la même direction que celle de l'introduction de la charge. Le catalyseur en lit fixe est au moins partiellement régénéré dans des conditions appropriées et l'effluent de combustion est évacué par une ligne 10 et traverse l'échangeur thermique 12 qui préchauffe partiellement le gaz de purge et le gaz de régénération. Un préchauffage supplémentaire de ces gaz est réalisé également dans la section de convection 13.

L'effluent de régénération est ensuite dirigé grâce à un jeu de vannes 32 vers une section de traitement et de séparation non représentée, par la ligne 10.

Selon le mode de réalisation déjà décrit, une cellule opère en production d'hydrocarbures oléfiniques pendant que l'autre opère en phase de régénération. Après le temps nécessaire à la réaction de production d'hydrocarbures (12 heures environ), des moyens de changement d'alternance appropriés 20 permettent d'alterner, le réacteur 2 passant en phase de régénération tandis que le régénérateur 8 passe en phase de production d'hydrocarbures.

Pendant la phase nécessaire à la purge, des vannes 26 et 28 alimentant l'ensemble du circuit en azote sont ouvertes, les vannes 25 et 27 étant fermées et des vannes 30 et 32 pour la récupération de l'effluent de purge sont ouvertes pendant que les vannes 29 et 31 sont

fermées. Une phase de réduction du catalyseur sous H_2 peut être effectuée après sa régénération et la phase de purge.

Après la phase de purge, les moyens de changement d'alternance ouvrent la vanne 25 pour l'alimentation du réacteur en la charge comprenant l'hydrogène recyclé et ferment les vannes 26 et 27. Ces mêmes moyens ferment les vannes 30 et 31 pour laisser évacuer l'effluent par la vanne 29 ouverte vers la section de fractionnement 70.

De même, les moyens de changement d'alternance 20 laissent passer le mélange N_2 et air par la vanne 28 ouverte vers la cellule de régénération 8, la vanne 27 étant fermée tandis que l'effluent de régénération est dirigé vers la section de traitement grâce à la vanne 32 ouverte et la vanne 31 fermée.

Après une nouvelle période de purge, les moyens de changement 20 font passer le réacteur 2 en régénérateur, la ligne 9 du mélange de gaz de régénération alimente le réacteur par la vanne 26 ouverte, les vannes 28 et 25 étant fermées tandis que l'effluent de régénération est évacué par la ligne 5, la vanne 30 étant ouverte, les vannes 29 et 32 étant fermées. De même, les moyens de changement en alternance font passer le régénérateur 8 en réacteur. A cette fin, la charge est envoyée par la ligne 17b et la vanne 27 ouverte, les vannes 25 et 28 étant fermées, vers la ligne 9 alimentant les tubes réactionnels et les effluents de la réaction de production d'hydrocarbures oléfiniques sont envoyés vers la section de traitement 70 par la ligne 10, la vanne 31 étant ouverte et les vannes 29 et 32 étant fermées.

Bien entendu, les moyens de changement en alternance 20 sont connectés aux moyens 50 de régulation des nappes de chauffage qui adaptent le chauffage et donc l'alimentation en combustible de manière différente au moment des phases de production d'oléfines, de purge et de régénération.

Les moyens de chauffage du réacteur 2 ou du réacteur 8 sont régulés et contrôlés de la manière suivante (figure 2).

Des sondes de température 51, 56 et 57 disposés sur les tubes réactionnels sensiblement au niveau des différentes nappes de chauffage 6, mesurent la température et envoient un signal électrique respectivement par des lignes électriques 52, 58 et 59 vers les moyens de contrôle et de régulation 50 eux-mêmes connectés aux moyens de changement en alternance 20. Pour une phase déterminée de réaction de production d'oléfines par exemple, les signaux

électriques délivrés par les sondes sont comparés à des valeurs de référence préalablement enregistrées. Les moyens 50 envoient alors des signaux de réponse par les lignes 53, 62 et 63 qui régulent respectivement les vannes d'alimentation en combustible 54, 60 et 61 amené, par les lignes 55, 65 et 66 connectées à leur tour à la ligne d'alimentation en combustible 7, ces vannes alimentant en fonction des valeurs de référence et de la température mesurée les moyens de chauffage 6.

On a représenté une enceinte avec un seul module contenant un réacteur ou cellule opérant en phase de production d'hydrocarbures oléfiniques et un autre réacteur opérant en phase de régénération, ces deux réacteurs étant réunis par une section de convection grâce aux passages 14 et 15. Bien entendu, cette enceinte peut contenir plusieurs modules, les deux sections de convection adjacentes ayant par exemple une seule cheminée d'évacuation des effluents de combustion.

Par ailleurs, il a été précisé que la régénération du catalyseur pouvait comprendre une étape d'oxychloration après l'étape de combustion, qui sera effectuée avant l'étape de purge des tubes réactionnels précédant l'étape de production d'hydrocarbures oléfiniques.

De plus, l'étape de production d'hydrocarbures et l'étape de régénération sont effectuées, comme le montre la figure 1, en introduisant la charge et le gaz de régénération dans les tubes selon une même direction (du haut vers le bas par exemple) mais il est tout à fait possible d'introduire la charge dans une direction et le gaz de régénération dans une direction opposée, la modification du dispositif entrant dans l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1) Dispositif de conversion d'hydrocarbures comprenant au moins une enceinte (1) contenant au moins un réacteur (2) dans lequel est effectué une réaction endothermique et qui comporte une pluralité de tubes (3) sensiblement parallèles entre eux et alimentés en parallèle, les tubes étant remplis d'au moins un catalyseur en lit fixe, des moyens (4) d'alimentation en une charge reliés à une extrêmité desdits tubes et des moyens de récupération (5) d'un effluent d'hydrocarbures connectés à l'autre extrêmité desdits tubes, lesdits tubes étant disposés en rangées sensiblement parallèles et étant chauffés dans des conditions appropriées par une pluralité de moyens (6) de chauffage radiants tels que des brûleurs à fibre céramique, disposés en nappes sensiblement parallèles, indépendantes entre elles, qui sont sensiblement perpendiculaires aux tubes, lesdits moyens de chauffage comprenant une alimentation (7) en comburant et en carburant et une évacuation (16) des fumées de combustion reliée audit réacteur, ledit dispositif comportant en outre des moyens de régénération (9, 28) du catalyseur usagé comprenant des moyens de purge des tubes par au moins un gaz approprié, des moyens (9a, 9b) d'alimentation en au moins un gaz de régénération et des moyens d'évacuation (10, 32) de l'effluent de régénération, adaptés à régénérer le catalyseur usagé dans lesdits tubes, ces moyens de régénération étant connectés auxdits tubes, et des moyens (20) de changement en alternance adaptés à relier les tubes alternativement aux moyens (4) d'alimentation en charge et aux moyens (5) de récupération de l'effluent puis auxdits moyens de régénération (9, 28) du catalyseur, ledit dispositif comportant de plus des moyens (50) de contrôle et de régulation de la température des tubes connectés auxdites nappes des moyens de chauffage.

2) Dispositif selon la revendication 1 dans lequel la longueur des tubes est de 2 à 20 m et leur diamètre interne de 10 à 200 mm.

3) Dispositif selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel la distance entre axe de chaque tube est comprise entre 1,5 et 6 fois son diamètre externe.

4) Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel les moyens de contrôle et de régulation comprennent au moins une sonde de température reliée à une première partie des tubes côté alimentation et au moins une autre sonde reliés à une deuxième partie subséquente des tubes, ces deux sondes délivrant des signaux, des moyens de traitement et de commande adaptés à recevoir les signaux, à les comparer à des signaux de référence et à

transmettre d'autres signaux susceptibles d'asservir les moyens de chauffage de première et deuxième parties des tubes.

5) Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la distance entre lesdits moyens de chauffage est comprise entre 0,5 et 2,0 m.

6) Dispositif selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ladite enceinte comprend un premier réacteur contenant une pluralité des tubes réactionnels et un deuxième réacteur comportant une pluralité de tubes de régénération adaptés à régénérer le catalyseur, le premier et le second réacteur communiquant par au moins un passage (14, 15), avec une chambre (13) de convection reliée à l'extérieur par des moyens appropriés (cheminée), ces tubes de régénération étant reliés à une extrêmité à une alimentation en gaz de régénération et à l'autre extrêmité à une évacuation d'un effluent de régénération et comprenant en outre des moyens adaptés à relier les tubes réactionnels alternativement aux moyens d'alimentation en charge et aux moyens de récupération de l'effluent, puis à l'alimentation en gaz de régénération et à l'évacuation de l'effluent de régénération, ces moyens étant adaptés à relier en outre les tubes de régénération alternativement à l'alimentation en gaz de régénération et à l'évacuation de l'effluent de régénération, puis aux moyens d'alimentation en charge et aux moyens de récupération de l'effluent d'hydrocarbures, les tubes réactionnels opérant en phase dite réactionnelle pendant que les tubes de régénération opèrent en phase dite de régénération dans un premier temps et les tubes réactionnels devenant ensuite des tubes de régénération tandis que les tubes de régénération deviennent des tubes réactionnels dans un deuxième temps.

7) Dispositif selon la revendication 6 dans lequel la chambre de convection 13 comprend un échangeur de chaleur adapté à préchauffer la charge, les gaz de régénération et le gaz de purge.

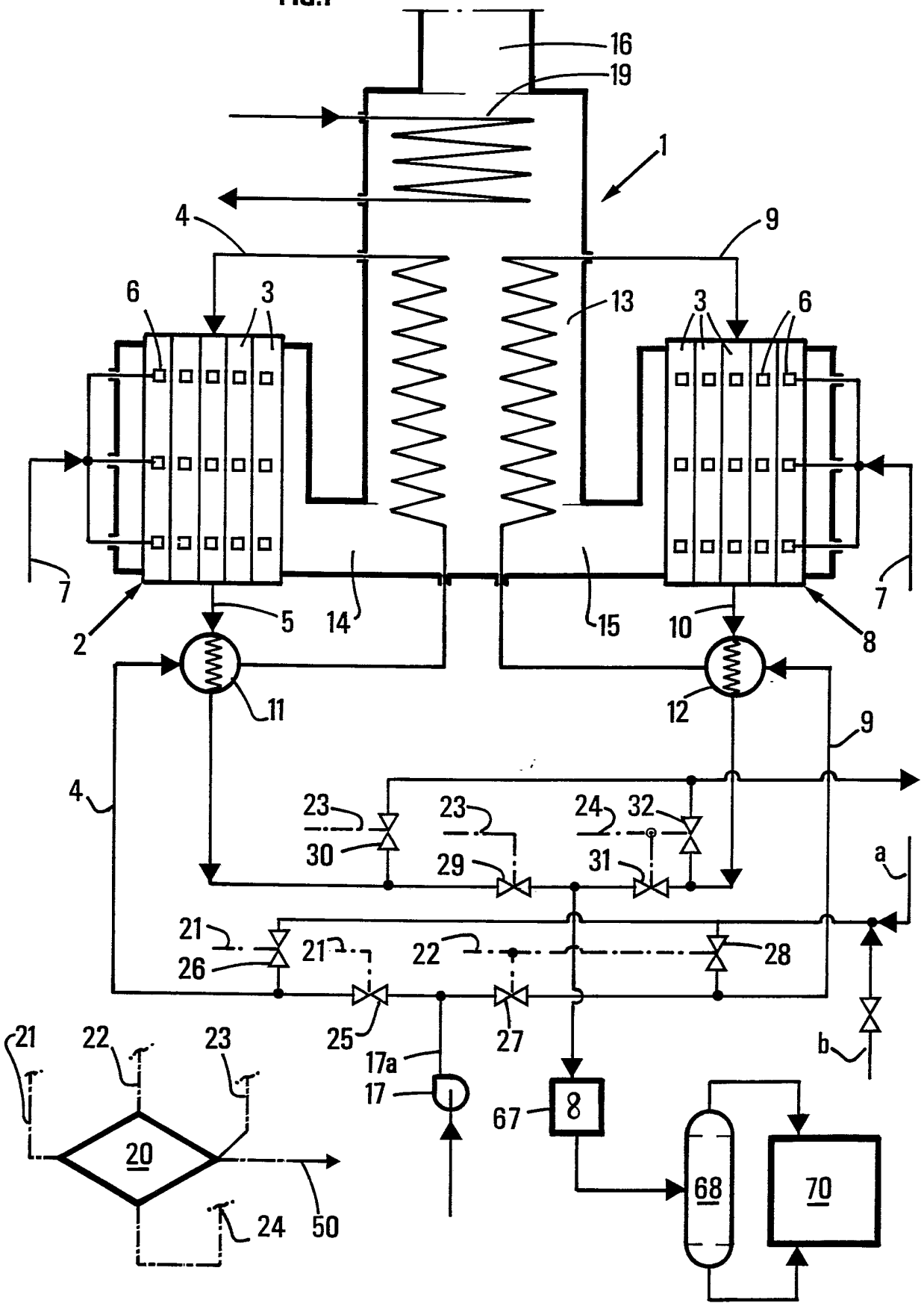
8) Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel les tubes réactionnels et de régénération sont chauffés par lesdits moyens de chauffage disposés à l'extérieur de ceux-ci.

9) Dispositif selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel les tubes comprennent une partie annulaire contenant le catalyseur et une partie centrale cylindrique à l'intérieur de laquelle sont logés lesdits moyens de chauffage.

10) Utilisation du dispositif selon l'une des revendications 1 à 9 dans un procédé de production d'hydrocarbures oléfiniques à partir d'une charge comprenant au moins un hydrocarbure déshydrogénable de 2 à 20 atomes de carbone.

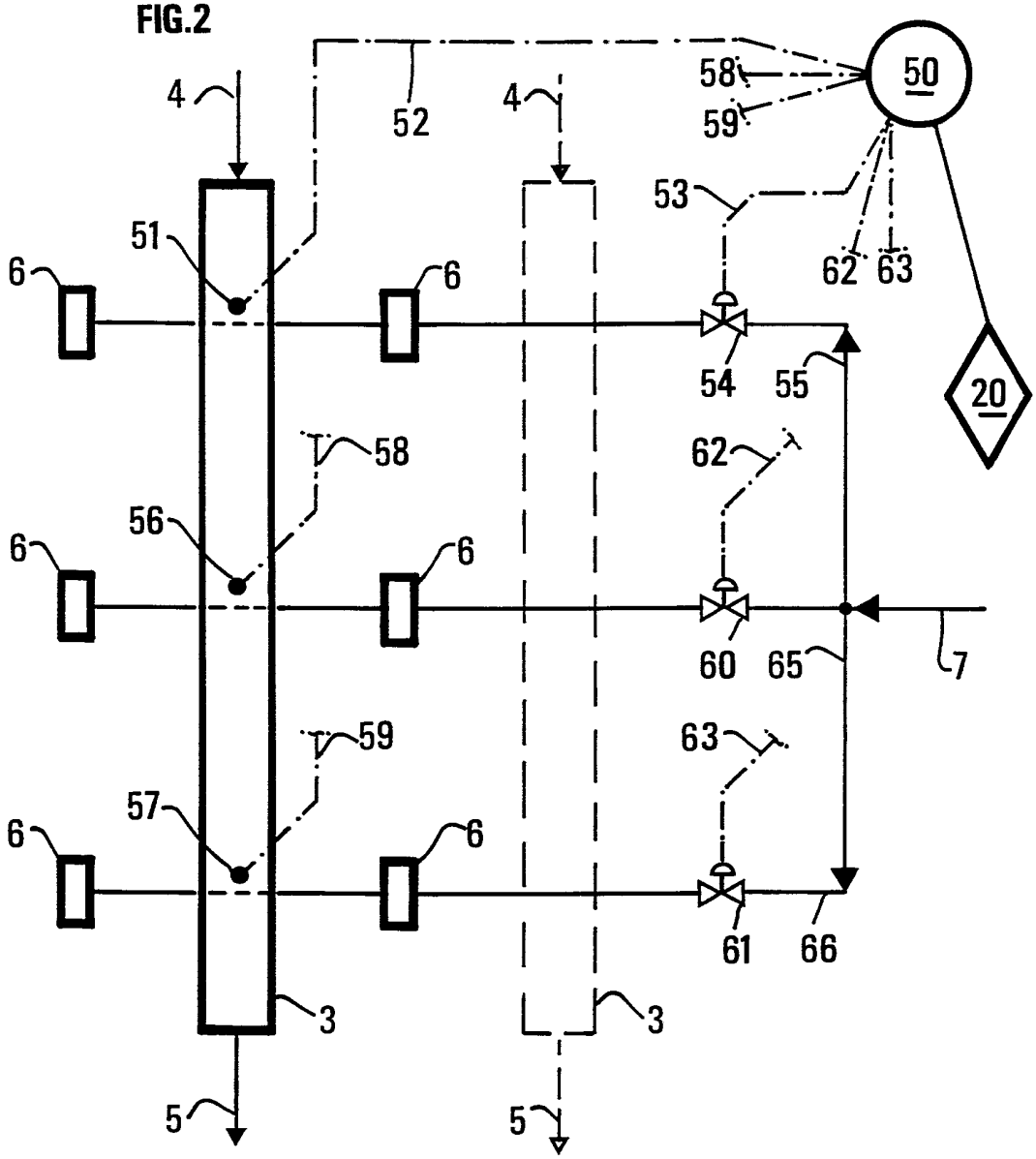
PL.I.2

FIG.1


16
19
1
4
9
6
3
13
3
6
7
2
5
14
15
10
8
7
11
12
9
4
23
23
24
32
30
29
31
a
21
21
22
28
26
25
27
b
21
22
23
17a
17
67
8
20
24
50
68
70

PL_II_2

FIG.2


4
52
4
58
59
50
53
51
6
6
62
63
54
55
20
58
62
56
6
6
60
65
7
59
63
57
6
6
61
66
3
3
5
5

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

2676181

N° d'enregistrement national

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9105673
FA 457838

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
D,X	US-A-4 704 497 (GOTTLIEB ET AL) * colonne 3, ligne 56 - ligne 58 * * colonne 4, ligne 35 - ligne 37 *	1 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 482 (C-553)(3329) 15 Décembre 1988 & JP-A-63 197 534 (MITSUBISHI HEAVY IND) 16 Août 1988 * abrégé *	
A	FR-A-1 549 226 (ANTAR PETROLES DE L'ATLANTIQUE)	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

B01J
C07C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
22 JANVIER 1992	J. VAN GEYT

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)