

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 655 350

(21) N° d'enregistrement national :

89 16021

(51) Int Cl⁵ : C 10 G 35/04; C 07 C 15/02

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 01.12.89.

30) Priorité :

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

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 07.06.91 Bulletin 91/23.

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 :

(72) Inventeur(s) : Martin Gérard et Renard Pierre.

73 Titulaire(s) :

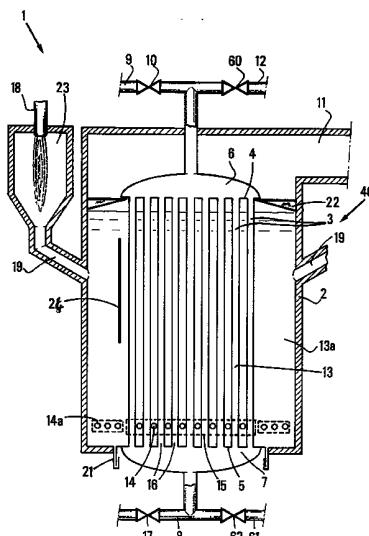
74 Mandataire :

54 Procédé de production d'hydrocarbures aromatiques à partir d'une charge d'hydrocarbures aliphatiques dans un réacteur chauffé par un lit fluidisé de particules.

57 L'invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures aromatiques à partir d'une charge d'hydrocarbures aliphatiques de 2 à 12 atomes de carbone.

Le procédé comprend une étape de mise en contact d'une charge d'au moins un hydrocarbure aliphatique de 2 à 12 atomes de carbone et d'une composition de catalyseur zéolithique contenant éventuellement au moins un métal, dans une zone réactionnelle (40) dans des conditions de réaction appropriées telles qu'on récupère un mélange comportant des hydrocarbures aromatiques et qu'on obtient un catalyseur zéolithique usagé avec un minimum de coke déposé au cours de la réaction, ladite zone réactionnelle étant chauffée par immersion au moins partielle dans une enceinte (1) contenant un lit fluidisé (13) de particules, caractérisé en ce que ledit lit de particules est au moins en partie chauffé par apport (19, 23) de chaleur produite à l'extérieur de ladite enceinte.

Application à la production de benzène, toluène et xylènes.



Cette invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures aromatiques à partir d'une charge d'hydrocarbures aliphatiques de 2 à 12 atomes de carbone en présence d'une composition de catalyseur cristallin zéolithique. Elle concerne plus particulièrement la synthèse d'un mélange comprenant en majorité du benzène, du toluène et des xylènes, produits qui sont susceptibles notamment d'améliorer l'indice d'octane des essences.

La valorisation des coupes aliphatiques à bas point d'ébullition telles que les 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 comme sous produit.

La réaction de production d'hydrocarbures aromatiques a été décrite, notamment dans les brevets US 3760 024, US 3756 942 et US 3855 980 en présence d'un catalyseur zéolithique cristallin à base de silice et d'alumine de type MFI comme ZSM5, ZSM12 éventuellement avec un métal comme le gallium dans la charpente ou en présence d'un catalyseur zéolithique contenant un métal hors charpente comme cela est décrit dans les brevets FR 2374 283 et US 4175 057.

Les processus élémentaires mis en jeu dans la transformation des hydrocarbures aliphatiques en hydrocarbures aromatiques sont principalement la déshydrogénéation des paraffines, l'oligomérisation des hydrocarbures insaturés obtenus et la cyclisation des oligomères. Globalement, la réaction est fortement 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.

Il est connu par le brevet US 4224 298 d'utiliser un lit fluidisé de particules pour chauffer les tubes dans lesquels on réalise le réformage d'hydrocarbures en vue d'obtenir du gaz de synthèse à une température de 750 à 800 °C. Dans ce cas la température externe de 5 peau des tubes réactionnels est d'environ 975°C. Le lit fluidisé est chauffé par combustion d'un combustible directement dans le lit de particules. Ce dispositif présente notamment l'inconvénient de ne pouvoir opérer qu'à des températures élevées, donc de manquer de souplesse pour pouvoir être utilisé dans le cadre de tous les types de 10 réformage. D'autre part, il souffre de tous les inconvénients qui résultent de la combustion en lit fluidisé :

- Il peut tout d'abord y avoir des problèmes de dispersion du combustible au sein du lit, en particulier lorsque le diamètre de ce 15 lit est supérieur à trois mètres par exemple et lorsqu'il est occupé par un grand nombre de tubes. Dans ces conditions, la distribution de la chaleur sur les tubes n'est plus homogène, et il peut y avoir des risques de post-combustion au-delà du lit fluidisé.
- 20 - Ensuite, le contrôle du lit qui opère à plus 1000°C, peut s'avérer délicat, en particulier lors des phases transitoires. Dans ce cas, il y a risque de prise en masse de l'ensemble du lit lié à des surchauffes locales dans des zones mal fluidisées. Par exemple, en 25 cas d'arrêt d'urgence du dispositif, si le débit de comburant n'a pas été complètement arrêté, l'oxydation du combustible présent dans le lit peut se poursuivre en lit fixe. Il en résulte une élévation importante de la température du lit par absence d'échange avec les tubes de la fusion du lit.

30

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 tout en sachant que le catalyseur est sensible à une augmentation de température et qu'il peut être détruit lorsque la température critique est dépassée.

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. Cette régénération doit être suffisamment douce afin de préserver les performances du catalyseur et minimiser son taux de renouvellement.

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

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures aromatiques comprenant une étape de mise en contact d'une charge d'au moins un hydrocarbure aliphatique de 2 à 12 atomes de carbone et d'une composition de catalyseur zéolithique contenant éventuellement au moins un métal dans une zone réactionnelle dans des conditions de réaction appropriées telles qu'on récupère un mélange comportant des hydrocarbures aromatiques et qu'on obtient un catalyseur zéolithique usagé avec un minimum de coke déposé au cours de la réaction, ladite zone réactionnelle étant chauffée par immersion au moins partielle dans une enceinte contenant un lit fluidisé de particules, caractérisé en ce que ledit lit de particules est au moins en partie chauffé par apport de chaleur produite à l'extérieur de ladite enceinte.

Selon une caractéristique du procédé, la zone réactionnelle peut comprendre au moins un tube réactionnel arrangé verticalement ou horizontalement dans l'enceinte contenant le lit fluidisé.

Ce lit fluidisé comprend en général des particules de granulométrie comprise habituellement entre 20 et 5000 micromètres, de préférence comprise entre 50 et 200 micromètres et de masse volumique comprise entre 1000 et 6000 kg/m³, de préférence entre 1500 et 3000 kg/m³. Leur forme peut être quelconque mais avantageusement sphérique.

- Le lit comprend en général des particules inertes, par exemple du sable au moins en partie et, généralement constitué de sable est chauffé en règle générale à une température sensiblement supérieure à la température de la réaction dans la zone tubulaire réactionnelle, par exemple de 480° à 600°C, dans des conditions de chauffage telles que l'écart de température entre le lit fluidisé chauffant et le catalyseur est habituellement entre 5 et 100°C et avantageusement entre 20 et 40°C.
- Selon une autre caractéristique de l'invention, le lit de particules est habituellement fluidisé au moyen d'un gaz de fluidisation injecté par exemple par des tubes munis d'orifices connus de l'homme de l'art, situés à la base de l'enceinte de préférence cylindrique. Les débits de gaz de fluidisation sont tels que la vitesse superficielle est comprise entre 0,01 et 1,00 m/s et de préférence entre 0,1 et 0,3 m/s. Dans ces conditions, la quasi isothermicité du lit est assurée et en raison des bons coefficients de transfert de chaleur entre le lit et la paroi interne du tube, la durée de vie du catalyseur est augmentée et la sélectivité de la réaction améliorée.
- Ces gaz de fluidisation peuvent être des fumées de récupération d'un four ou d'une chaudière, de l'air préchauffé ou encore des effluents de turbines.
- Le lit fluidisé de particules peut être chauffé en partie par les gaz de fluidisation injectés à une température suffisamment élevée, et de préférence par des injections de gaz chauds directement dans le lit. On peut aussi recycler au moins une partie des particules soutirées de l'enceinte puis réchauffées à l'extérieur de l'enceinte, par exemple lors de la régénération du catalyseur si celle-ci a lieu en dehors de l'enceinte où s'effectuent les réactions conduisant à l'aromatisation.

Selon une caractéristique du procédé, l'étape de régénération du catalyseur peut être effectuée dans le même tube réactionnel disposé dans l'enceinte contenant le lit fluidisé, où s'est déroulée l'étape de réaction.

5

Une partie au moins de la chaleur dégagée lors de cette régénération par la réaction de combustion est alors échangée avec le lit fluidisé. La réaction de régénération du catalyseur qui est exothermique contribue alors de manière significative au bilan thermique du procédé puisqu'elle compense au moins en partie la perte de chaleur due à l'endothermicité de la réaction d'aromatisation.

10

15

20

Toute combinaison d'apport de calories au lit fluidisé telle que décrite ci-dessus peut être envisagée. C'est ainsi que l'apport de chaleur due à la régénération du catalyseur et au moins une injection de gaz chauffés à une température comprise entre 1200° et 2200°C par des brûleurs à fuel gaz par exemple et introduits directement dans le lit fluidisé, de préférence au niveau de la paroi latérale ont permis d'obtenir d'excellents résultats.

25

30

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, la zone réactionnelle peut comprendre une pluralité de tubes réactionnels disposés en parallèle et groupés en faisceaux, ceux-ci pouvant être alimentés en parallèle. Une partie de ceux-ci au moins est adaptée à réaliser l'aromatisation de la charge pendant que l'autre partie est adaptée à réaliser l'étape de régénération du catalyseur. La régénération étant sensiblement terminée les tubes fonctionnant auparavant en régénération fonctionnent alors en réacteur d'aromatisation. Ce fonctionnement en alternance par le jeu de vannes, s'avère très souple.

Le catalyseur peut être en lit mobile ou en lit fixe, de préférence en lit fixe. Dans ces conditions en lit fixe, on réduit les phénomènes d'usure mécanique due principalement à la circulation du catalyseur, qui conduisent à la formation de fines en quantité importante, à des perturbations du fonctionnement de l'unité, à l'entrainement de ces fines par les produits de la réaction avec comme conséquence des dégradations des unités de traitement aval des produits, et à une augmentation de la consommation en catalyseur.

10 Les avantages du procédé selon l'invention sont les suivants :

Grâce à son homogénéité de température et aux excellents coefficients d'échange thermique qui le caractérisent, le lit fluidisé assure une température sensiblement constante sur toute la longueur du tube ainsi que sur tous les tubes constituant la zone réactionnelle, même si les faisceaux comportent plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de tubes. Le profil radial de température se trouve alors être sensiblement plat. Grâce à cette uniformité de température sur l'ensemble du volume de catalyseur, il en résulte une meilleure utilisation de celui-ci.

25 L'homogénéité de température du lit est également un avantage lors de la régénération du catalyseur dans l'enceinte. Elle permet de démarrer facilement l'oxydation du coke et de mener cette régénération plus rapidement que dans les autres mises en oeuvre, puisque les calories libérées par l'oxydation ménagée sont rapidement transférées vers le lit.

30 L'écart de température entre le milieu chauffant et le catalyseur étant préférentiellement compris entre environ 20 et 40°C, le catalyseur se retrouvera à la température du lit en cas de bouchage partiel ou total d'un des tubes par un dépôt de coke excessif, par exemple et donc dans des conditions qui n'entraînent pas sa destruction.

Lorsque plusieurs faisceaux de tubes sont immergés dans un même lit fluidisé une partie de l'apport calorifique peut provenir de la régénération lorsque les faisceaux fonctionnent en alternance, le procédé devenant alors plus économique en énergie.

5

La technologie ainsi décrite permet aussi de réduire le temps de passage entre le cycle de réaction et le cycle de régénération puisque la température du lit est la même dans les deux cas.

10 Pour une capacité donnée, l'encombrement du faisceau est beaucoup plus réduit que celui requis par les fours radiants par exemple. Cette plus grande compacité amène évidemment un abaissement des investissements.

15

Cette 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. Elle peut aussi être conçue aussi bien avec une régénération cyclique du catalyseur qu'avec une régénération en continu.

20

Généralement les particules inertes utilisées comme lit fluidisé sont choisies parmi des matériaux réfractaires comme les oxydes d'aluminium, les oxydes de silicium (sable), les carbonates naturels de magnésium ou de calcium ou leur mélange. De préférence, on utilise le sable en raison de sa disponibilité et de son faible prix.

25

La réaction s'effectue en général en atmosphère inerte à une pression comprise entre 0,2 et 10 bars et à une température de 400 à 600°C en fonction de la nature de la charge, la température étant avantageusement de 480 à 550°C pour la coupe LPG et de 450 à 530°C pour la coupe naphta, et sous une pression préférée 1 à 5 bars absolus. De préférence cette température est de 500 à 530°C pour la coupe LPG et de 480 à 510°C pour la coupe naphta.

Le catalyseur utilisé est généralement une zéolithe cristalline de type MFI comme les zéolithes ZSM, par exemple ZSM5, ZSM8, ZSM11, ZSM12 et ZSM35 décrites dans le brevet US3970 544.

5 Ces zéolithes pourront contenir avantageusement au moins un métal.

A titre d'exemple, on peut citer le zinc, le gallium, de préférence le gallium.

10 Ces métaux peuvent être dans la charpente ou hors charpente.

On peut également utiliser des zéolithes synthétisées en milieu fluorure avec ou sans métal.

15 Le catalyseur est utilisé de préférence sous forme de lit fixe, ce qui diminue les phénomènes d'attrition.

Les vitesses spatiales préconisées sont habituellement de $0,5 \text{ à } 5\text{h}^{-1}$ et préférentiellement de $1,5 \text{ à } 2,5\text{h}^{-1}$.

20

La charge d'hydrocarbures aliphatiques comprend généralement de 2 à 12 atomes de carbone, elle contient avantageusement du LPG ou du naphta, les conditions opératoires pouvant être différentes suivant la nature de la charge. Par exemple, avec une charge comme le LPG, on pourra 25 opérer à une température supérieure à la température à laquelle on opèrera avec une charge comme le naphta. L'unité permet ainsi de manière très rapide et par un contrôle aisément de la température du lit fluidisé, d'accepter des charges de composition variable.

30 De manière générale, les conditions opératoires sont optimisées de façon à convertir au moins 60 % de la charge, particulièrement avec le LPG et avantageusement au moins 80 % avec un taux d'hydrocarbures aromatiques d'au moins 65 % par rapport à la charge initiale.

En conséquence, 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 5 charges plus lourdes, par exemple au moins 95 %.

La régénération est généralement effectuée après une étape de purge en présence d'un gaz contenant de l'oxygène selon une technique connue (par exemple un mélange N₂ + O₂). On opère habituellement à une 10 température comprise entre 450 et 650°C et de préférence entre 480 et 560°C.

Le dispositif, notamment pour la mise en oeuvre du procédé, peut être le suivant :

15

Il comprend une enceinte revêtue d'un matériau isolant avec une face supérieure, une face inférieure et une enveloppe latérale et il contient un réacteur rempli d'un catalyseur approprié, ledit réacteur étant au moins en partie immergé dans un lit fluidisé de particules 20 chaudes et de préférence inertes, le lit échangeant de la chaleur avec ledit réacteur, des moyens de fluidisation du lit reliés à la face inférieure de ladite enceinte. Le réacteur comprend en outre une pluralité de tubes réactionnels sensiblement parallèles entre eux et alimentés en parallèle, des moyens d'alimentation en charge reliés à 25 une extrémité desdits tubes et des moyens de récupération de l'effluent contenant des hydrocarbures aromatiques connectés à l'extrémité opposée de ces tubes, et ladite enveloppe latérale comprend au moins un moyen d'alimentation en gaz chaud.

30 Selon une caractéristique du dispositif, l'enceinte peut être cylindrique et la pluralité de tubes constitue un volume de forme globalement cylindrique ou globalement polygonale.

Selon une autre caractéristique, le moyen d'alimentation en gaz chaud présente une entrée de sa ligne de transfert dans l'enveloppe latérale, dont la distance à la face supérieure de l'enceinte est comprise généralement entre le quart et la moitié de la hauteur de l'enveloppe latérale, ce qui favorise l'homogénéité de la température dans le lit.

Selon une autre caractéristique, des moyens de fluidisation complémentaires connectés à la face inférieure de l'enceinte peuvent être rajoutés de façon à fluidiser le volume du lit fluidisé de particules situé entre l'enveloppe latérale de l'enceinte et l'enveloppe fictive déterminée par la pluralité de tubes réactionnels avec une vitesse de fluidisation plus importante que celle délivrée par les moyens de fluidisation du lit au niveau des tubes réactionnels. Cet agencement favorise la circulation des particules de la couronne périphérique vers le centre et donc une meilleure distribution de la chaleur et un meilleur échange thermique.

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'aromatiques. Ces moyens de régénération comportent en général une alimentation en gaz de régénération à une extrémité du faisceau de tubes et une évacuation de l'effluent de régénération à l'autre extrémité.

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 extrémité des tubes aux moyens d'alimentation en charge et l'autre extrémité aux moyens d'évacuation de l'effluent produit.

Le procédé peut être mis en oeuvre selon une autre variante du dispositif selon l'invention, décrite ci-dessous :

Le dispositif comprend une pluralité de tubes réactionnels et une pluralité de tubes de régénération immergés dans le lit fluidisé et adaptés à regénérer le catalyseur usagé. Ces tubes de régénération sont reliés à une extrémité à une alimentation en gaz de régénération et à l'autre extrémité à une évacuation d'un effluent de régénération.

5 Le dispositif comprend en outre des moyens adaptés à relier les tubes réactionnels alternativement aux moyens d'alimentation en charge par leur première extrémité et aux moyens de récupération de l'effluent par leur seconde extrémité, puis à l'alimentation en gaz de régénération par leur première extrémité et à l'évacuation de l'effluent de régénération par leur seconde extrémité. De plus, ces 10 mêmes moyens sont adaptés à relier les tubes de régénération alternativement à l'alimentation en gaz de régénération par leur première extrémité et à l'évacuation de l'effluent de régénération par leur seconde extrémité puis aux moyens d'alimentation en charge par leur première extrémité et aux moyens de récupération de l'effluent 15 d'hydrocarbures aromatiques par leur seconde extrémité. Ces tubes réactionnels opèrent en phase dite réactionnelle (production d'aromatiques) pendant que les tubes de régénération opèrent en phase dite de régénération, dans un premier temps et les tubes réactionnels deviennent ensuite des tubes de régénération tandis que le tubes de 20 régénération deviennent des tubes réactionnels, dans un deuxième temps.

25 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 le dispositif en coupe longitudinale,
- 30 - La figure 2 représente une coupe transversale d'une zone réactionnelle et régénérative dans une même enceinte d'un lit fluidisé,

- La figure 3 illustre un exemple d'assemblage modulaire où les réacteurs tubulaires ainsi que les régénérateurs tubulaires sont disposés dans une même enceinte.

5 Selon la figure 1, une enceinte réactionnelle 1 de forme cylindrique ayant une paroi 2 revêtue d'un matériau isolant) comprend un réacteur étanche 40 immergé dans un lit fluidisé de sable 13. Ce réacteur comporte une pluralité de tubes 3 en acier inox (100 par exemple), cylindriques ou de forme globalement cylindrique disposés
10 verticalement et maintenus par des éléments de support 22. Leur diamètre interne est compris entre 10 et 200 mm, de préférence entre 50 et 100 mm et leur longueur est de 2 à 20 m, de préférence de 3 à 10 mètres.

15 Les tubes peuvent être munis intérieurement d'ailettes transversales afin d'accroître le transfert de chaleur au catalyseur. Ces tubes sont généralement parallèles à l'axe de l'enceinte et sont regroupés en faisceaux de forme cylindrique avec une distance entre axe compris entre 1,5 et 6 fois le diamètre externe du tube et de préférence entre 2 et 3 fois le diamètre externe. A leurs extrémités, les tubes sont reliés par l'intermédiaire de plaques tubulaires supérieures et inférieures 4 et 5 à une chambre 6 alimentant les tubes en une charge introduite par la ligne 9 contrôlée par une vanne 10 et à une chambre 20 25 7 récupérant l'effluent de la réaction évacué par la ligne 8 contrôlée par une vanne 17. Ces réacteurs tubulaires contiennent un lit fixe de catalyseur zéolithique, par exemple ZSM5 pouvant contenir du gallium dans la charpente et en dehors de la charpente. Ce catalyseur est introduit dans les tubes suivant des méthodes connues de l'Homme de 30 l'art.

La charge, par exemple un LPG, est introduite par la ligne 9 à la partie supérieure du réacteur 40. Elle a été préchauffée par exemple par les fumées du réacteur dans une zone de convection située en aval de la sortie 11 de l'enceinte 1.

Le volume occupé par les tubes représente de 10 à 35 % du volume total du lit fluidisé en expansion.

Le lit fluidisé est constitué par des particules de sable d'environ 5 0,1 mm par exemple. Le gaz de fluidisation est introduit à la base de l'enceinte 1 par des tubes de fluidisation 14 disposés de manière adequate et de manière sensiblement horizontale sur toute la base du réacteur et de l'enceinte 1, sensiblement au niveau de l'extrémité inférieure des tubes 3 par laquelle s'effectue l'évacuation des 10 effluents de la réaction. Ces tubes de fluidisation percés d'orifices dirigeant le flux de gaz de fluidisation vers le bas du réacteur se présentent sous la forme d'un peigne facilement amovible que l'on glisse entre les tubes 3 contenant le catalyseur. Les tubes de fluidisation sont reliés à un collecteur 15. Le nombre et la forme des 15 orifices sont tels qu'il n'y ait pas de zones défluidisées où le transfert de chaleur entre tubes et lit ne pourrait plus être assuré.

Les effluents du réacteur traversent les diffuseurs 16 situés à la 20 base des tubes 3 avant de sortir du réacteur par la ligne 8 et une vanne de contrôle 17 qui les dirigent vers une unité de séparation, non représentée sur la figure.

La partie périphérique 13a du réacteur non occupée par les tubes réactionnels représente en général entre 5 et 40 % du volume total du 25 lit.

Cette couronne du lit directement en contact avec les gaz de chauffage décrits ci-dessous est animée d'une vitesse de fluidisation supérieure, ce qui permet d'équilibrer plus rapidement la température 30 du lit, en raison d'une circulation intense des particules induite par des différences de densité apparente du milieu entre le centre et la périphérie.

Cette circulation de particules de la périphérie vers le centre de l'enceinte 1 peut être accentuée à volonté par des moyens de fluidisation 14a déconnectés des moyens 14 et disposés à sa base, qui permettent de fluidiser les particules à une vitesse plus importante à 5 la périphérie qu'au centre.

Le chauffage du lit fluidisé est essentiellement réalisé par des injections de gaz chauds à une température comprise entre 1200 et 2200°C provenant de brûleurs 18 à fuel gaz par exemple et disposés 10 dans au moins un foyer 23 revêtu intérieurement de matériaux réfractaires. Ceux-ci sont situés hors de l'enceinte 1, de préférence sur l'enveloppe latérale cylindrique, et sont disposés de telle façon que le flux de gaz chauds soit introduit par une ligne de transfert 19 à contre courant des gaz de fluidisation en un point situé entre la 15 moitié et le tiers supérieur de la hauteur du lit fluidisé. Cette ligne de transfert est habituellement inclinée vers le bas du réacteur de façon à éviter l'accumulation de particules.

Un dispositif de protection 24 évite le contact direct des gaz chauds 20 avec les tubes.

On parvient ainsi à un meilleur contact chaleur-particules et à maintenir le lit fluidisé à une température déterminée en fonction du type de charge, qui est sensiblement la même dans tout le volume de la 25 zone réactionnelle, par exemple voisine de 520°C avec un écart de température entre le lit de sable et le catalyseur d'environ 20°C.

Les fumées constituées par le mélange de gaz de fluidisation et de chauffage sont récupérées dans la partie supérieure du réacteur et 30 évacuées par la ligne 11 en vue de récupérer la chaleur disponible. Bien évidemment, elles ne sont jamais en contact avec la charge. De même, la charge ou les effluents ne sont jamais en contact avec le lit fluidisé.

Un dispositif 21 à la base du réacteur est un joint de sable qui permet l'expansion du faisceau tubulaire vers le bas lors de la dilatation des tubes.

- 5 Lorsque le catalyseur est désactivé, on réalise l'étape de régénération de celui-ci directement dans les tubes où s'est déroulée la réaction, sans modifier les conditions de fonctionnement du lit fluidisé. A cette fin, on stoppe l'alimentation de la charge par la vanne 10 et on alimente les tubes en gaz de régénération introduit par la ligne 12 munie d'une vanne 60. La température du lit fluidisé étant à un niveau approprié, la régénération commence instantanément. Les gaz effluents de régénération sont évacués par la ligne 61 contrôlée par la vanne 62.
- 15 Avant chaque passage de la phase réaction à la phase régénération et de la phase régénération à la phase réaction, on fait circuler en général un courant de gaz inerte pour purger le dispositif.

20 L'appareil fonctionne ainsi en discontinu, tantôt en phase de réaction, tantôt en phase de régénération avec des durées de phase pouvant être différentes ou égales.

25 Selon la Figure 2 illustrant un exemple de réaction et de régénération du catalyseur dans un même lit fluidisé, l'enceinte 1 contient le lit fluidisé de sable 13 chauffé par les moyens de chauffage 18 décrits ci-dessus.

Cette enceinte contient une pluralité de tubes verticaux comme ceux décrits ci-dessus selon la Figure 1, alimentés en parallèle. Ces tubes 30 sont adaptés à être alternativement, par des moyens d'alimentation appropriés, des réacteurs de production d'aromatiques 40, 41, 42, 43, 44 selon le procédé et des régénérateurs 45 et 46 de catalyseur usagé après la réaction.

On montre sur la Figure 3 des réacteurs 40, 41, 42 et des régénérateurs 45 et 46. Un jeu de vannes 70, 71, 72 ouvertes permet d'alimenter en parallèle les réacteurs avec la charge, tandis qu'un autre jeu de vannes fermées 73 et 74 interdit la circulation de la charge dans les régénérateurs 45 et 46, mais permet l'alimentation en un gaz de régénération tel que de l'azote et de l'air. La fonction des vannes d'évacuation 31, 32, 33, 34 et 35 des deux types d'effluents est identique à celle des vannes précédentes.

La chaleur dégagée par la combustion du catalyseur usagé dans les tubes fonctionnant en régénération fournit une partie de l'énergie consommée par la réaction. L'ensemble de ces vannes des alimentations et des évacuations sont commandés par des moyens de contrôle 50 qui permettent aux faisceaux de tubes 40, 41 et 42 d'être alternativement des réacteurs de production d'hydrocarbures aromatiques puis des régénérateurs et aux faisceaux 43 et 44 des régénérateurs puis des réacteurs de production d'aromatiques après une période de purge.

Ces régénérateurs deviennent après la période de régénération, des réacteurs, tandis que d'autres réacteurs deviennent des régénérateurs.

On a représenté de manière illustrative cinq faisceaux de tubes fonctionnant en réacteur et deux fonctionnant en régénérateur. Toute autre combinaison est évidemment réalisable et reste dans le cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrocarbures aromatiques comprenant une étape a) de mise en contact d'une charge d'au moins un hydrocarbure aliphatique de 2 à 12 atomes de carbone et d'une composition de catalyseur zéolithique contenant éventuellement au moins un métal,
5 dans une zone réactionnelle dans des conditions de réaction appropriées telles qu'on récupère un mélange comportant des hydrocarbures aromatiques et qu'on obtient un catalyseur zéolithique usagé avec un minimum de coke déposé au cours de la réaction, ladite zone réactionnelle étant chauffée par immersion au moins partielle dans une enceinte contenant un lit fluidisé de particules, caractérisé en ce que ledit lit de particules est au moins en partie chauffé par apport de chaleur produite à
10 l'extérieur de ladite enceinte.
- 15 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone réactionnelle comprend au moins un tube et de préférence une pluralité de tubes réactionnels arrangés verticalement ou horizontalement.
- 20 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le lit fluidisé comprend des particules de granulométrie comprise entre 20 et 5000 micromètres et de masse volumique comprise entre 1000 et 6000 kg/m³.
- 25 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la température de la réaction est de 480 à 600°C et dans lequel le lit de particules est chauffé dans des conditions de chauffage telles que l'écart de température entre le lit fluidisé et le catalyseur est de 5 à 100°C et avantageusement de 20 à 40°C.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le lit de particules est fluidisé au moyen d'un gaz de fluidisation injecté à la base de l'enceinte à une vitesse de 0,01 à 1,00 m/s et avantageusement de 0,1 à 0,3 m/s.

5

6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le lit de particules est chauffé au moins en partie par au moins une injection directement dans le lit, de gaz chauds provenant d'au moins un générateur de gaz chaud tel un foyer équipé d'au moins un brûleur.

10

7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le lit de particules est chauffé au moins en partie par des gaz de fluidisation injectés à une température suffisamment élevée.

15

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le lit de particules est chauffé au moins en partie par la chaleur générée par la régénération du catalyseur.

20

9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le lit de particules est chauffé par recyclage d'au moins une partie des particules soutirées de ladite enceinte puis réchauffées à l'extérieur de l'enceinte.

25

10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel, après avoir récupéré le mélange d'hydrocarbures, on réalise la séquence suivante :

30

on stoppe l'étape a) de mise en contact de la charge avec le catalyseur, on purge la zone réactionnelle dans des conditions appropriées, on réalise une étape de régénération b) du catalyseur dans la même zone réactionnelle que celle de l'étape a), on évacue un effluent de régénération, on purge la zone réactionnelle dans des conditions appropriées et on répète l'étape a) et les étapes de la séquence ci-dessus, une partie au moins de la chaleur dégagée par l'étape de régénération étant échangée avec le lit fluidisé.

- 11) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la zone réactionnelle comprend une pluralité de tubes disposés en parallèle, une partie au moins étant adaptée à réaliser l'étape a) pendant que l'autre partie est adaptée à réaliser l'étape b) et vice-versa.
- 5
- 12) Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le catalyseur est sous forme d'un lit fixe.
- 10 13) Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le métal est choisi parmi le groupe comprenant le zinc et le gallium.
- 14) Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel on introduit l'apport de chaleur extérieur en un point situé entre le quart supérieur et la moitié de la hauteur de l'enceinte.
- 15
- 15) Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel le lit fluidisé comprend une zone en contact direct avec la zone réactionnelle et une zone périphérique à cette zone réactionnelle et dans lequel on fluidise la zone du lit à la périphérie de la zone réactionnelle à une vitesse supérieure à celle de la zone du lit en contact direct avec la zone réactionnelle.
- 20

FIG.1

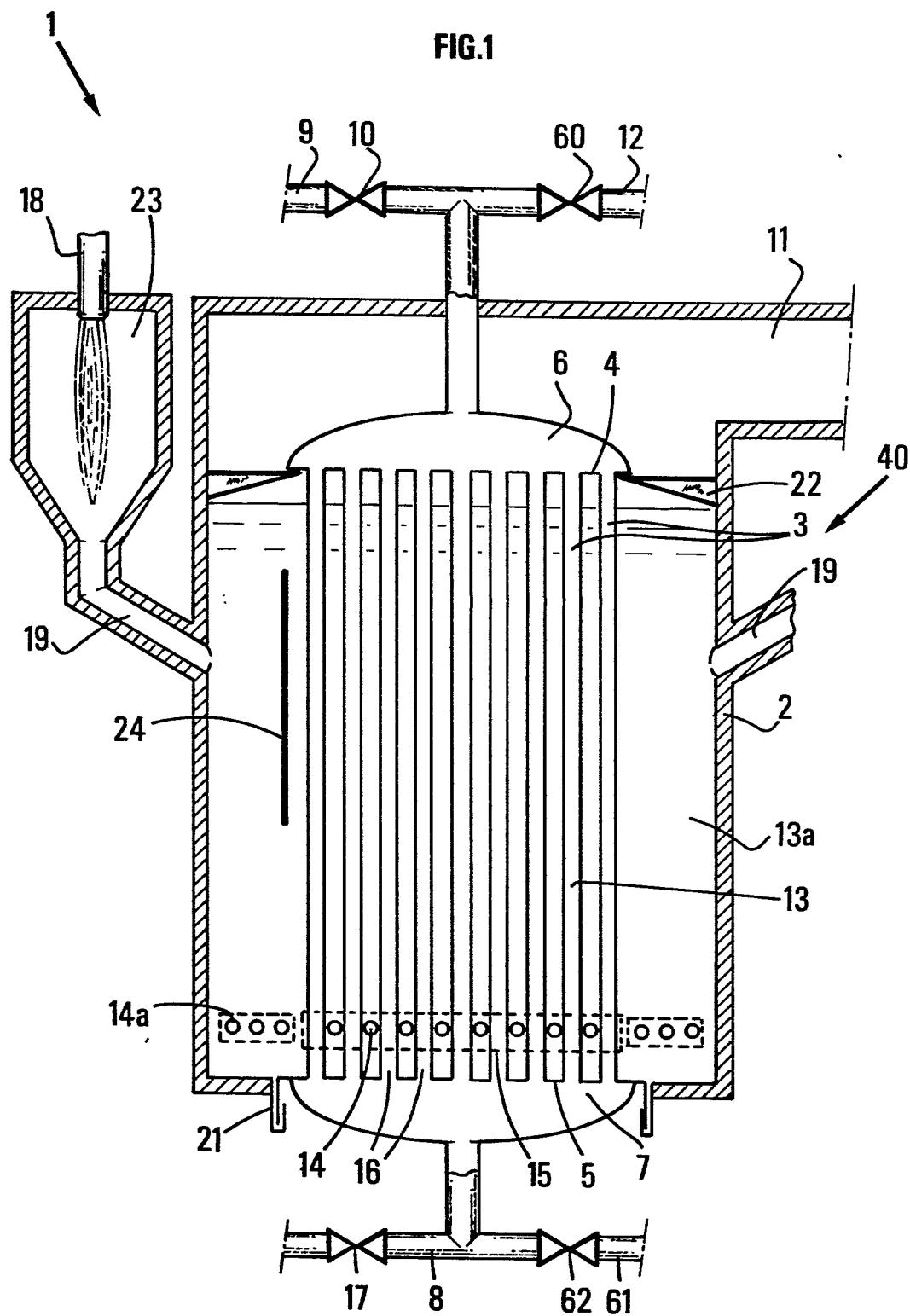


FIG.3

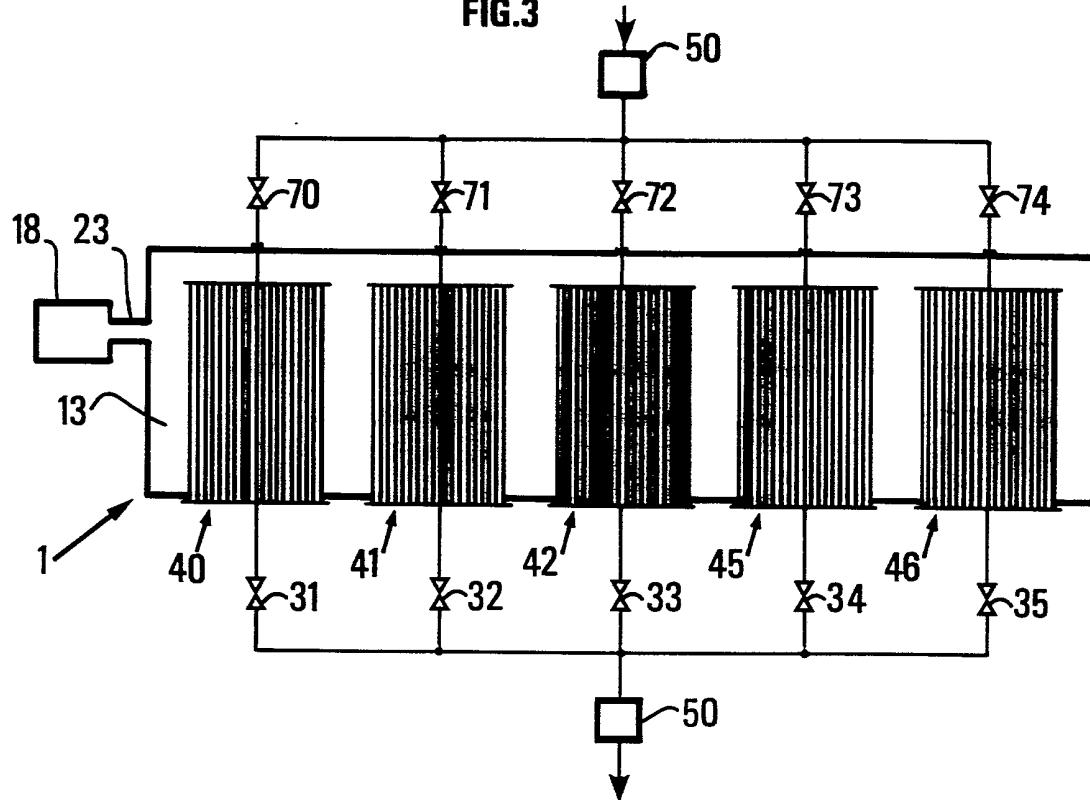
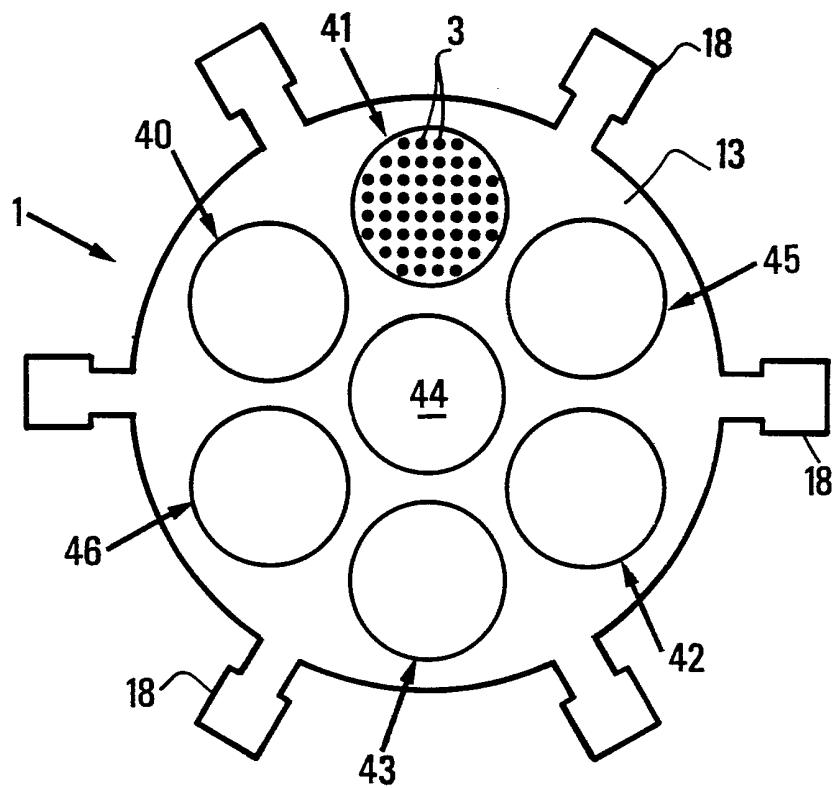


FIG.2



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

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

FR 8916021
FA 435266

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
Y	FR-A-2 531 944 (MITSUBISHI JUKOGYO K.K.) * Revendications 1-7; figures; page 22, lignes 12-16 * ---	1-6, 12- 15
D, Y	FR-A-2 374 283 (BP) * Revendication 1 * ---	1-7, 9, 12-15
D, Y	US-A-4 224 298 (ROBINSON) * Figures 1,2; revendications * ---	7
Y	US-A-2 886 507 (ELLIOTT et al.) * Figures * ---	9
A	EP-A-0 309 219 (MOBIL OIL) -----	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL5)		
C 10 G B 01 J		
Date d'achèvement de la recherche		
17-07-1990		
Examinateur		
MICHELS P.		
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : 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		