

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 juillet 2009 (23.07.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2009/090339 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
C10G 35/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/001460
- (22) Date de dépôt international :  
17 octobre 2008 (17.10.2008)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
07/07607 26 octobre 2007 (26.10.2007) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP  
[FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Mal-  
maison cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DE-  
COODT Xavier [FR/FR]; 134, rue Saint Denis, F-93100

Montreuil (FR). DURAND Sébastien [FR/FR]; 12, rue  
Exelmans, F-78140 Véliz (FR). LE-GOFF Pierre-Yves  
[FR/FR]; Résidence Edison, 9, rue des Frères Lumière,  
F-68350 Brunstatt (FR). WERMESTER Stéphane  
[FR/FR]; 4 Allée des Guipières, F-78400 Chatou (FR).

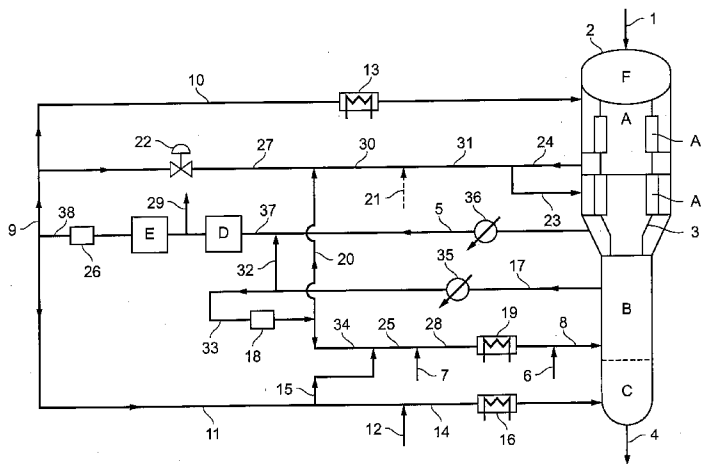
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND HOUSING FOR REGENERATING A REFORMING CATALYST

(54) Titre : PROCÉDE ET ENCEINTE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR DE REFORMAGE

Figure 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for regenerating a catalyst for producing aromatic hydrocarbons or a reforming catalyst that comprises a combustion step in an area A including at least two beds A1 and A2, an oxychlorination step in an area B, and a calcining step in area C. The effluent gas from the oxychlorination area is partially recycled via at least one scrubbing section D towards the inlet of the beds A1 and A2. Furthermore, the effluent gas from area B is recycled partially towards the combustion bed A2 by passing through a fan but without passing through said scrubbing section D, and partially towards the inlet of area B by passing through said fan but without passing through said scrubbing section. The invention also relates to a housing in which this method is implemented.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/090339 A1



européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*

---

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur de production d'hydrocarbures aromatiques ou de reformage comprenant une étape de combustion dans une zone A comprenant au moins 2 lits A1 et A2, une étape d'oxychloration dans une zone B, une étape de calcination dans une zone C. Le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé en partie via au moins une section D de lavage vers l'entrée des lits A1 et A2. De plus, le gaz effluent de la zone B est recyclé en partie vers le lit de combustion A2 en passant par une soufflante mais sans passer par ladite section D de lavage, et en partie vers l'entrée de la zone B en passant par ladite soufflante mais sans passer par ladite section de lavage. L'invention concerne aussi l'enceinte dans lequel a lieu ce procédé.

## PROCÉDÉ ET ENCEINTE DE RÉGÉNÉRATION D'UN CATALYSEUR DE REFORMAGE

L'invention concerne la régénération des catalyseurs de reformage et des catalyseurs de production d'hydrocarbures aromatiques.

D'une manière générale, ces catalyseurs sont utilisés pour la conversion d'hydrocarbures naphténiques ou paraffiniques, susceptibles de se transformer par déshydrocyclisation et/ou déshydrogénation, lors du reformage ou de la production d'hydrocarbures aromatiques (par exemple la production de benzène, toluène, ortho-, méta- ou paraxylènes). Ces hydrocarbures proviennent du fractionnement des pétroles bruts par distillation ou d'autres procédés de transformation.

Un des moyens pour augmenter les rendements de ces procédés de reformage ou de production d'aromatiques, est de diminuer les pressions opératoires auxquelles s'effectuent les différentes réactions intéressantes. Par exemple, il y a 30 ans les réactions de reformage s'effectuaient à 40 bars (avec 1 bar = 0,1MPa) Il y a 20 ans, à 15 bars. Aujourd'hui, il est courant de voir des réacteurs de reformage fonctionnant à des pressions inférieures à 10 bars, notamment comprises entre 3 et 8 bars.

Cependant, l'amélioration des réactions bénéfiques due à la baisse de pression s'accompagne d'une désactivation plus rapide du catalyseur par cokage. Le coke ou les précurseurs de coke sont des composés constitués essentiellement de carbone et d'hydrogène. Ils se déposent sur les sites actifs du catalyseur. Le rapport molaire H/C du coke formé et de ses précurseurs varie généralement entre 0,3 à 1,0. Les atomes de carbone et d'hydrogène forment généralement des structures poly-aromatiques condensées dont le degré d'organisation cristalline est variable en fonction de la nature du catalyseur et des conditions de fonctionnement des réacteurs. Bien que la sélectivité de transformation des hydrocarbures en coke soit très faible, les teneurs en coke et

précurseurs de coke accumulés sur le catalyseur peuvent devenir importantes. Pour les unités à lit fixe, ces teneurs sont généralement comprises entre 2,0 et 35,0 % poids. Pour les unités à lit circulant, ces teneurs sont généralement inférieures à 10,0 % poids.

5 Le dépôt de coke, plus rapide à basse pression, nécessite une régénération également plus rapide du catalyseur. Les cycles de régénération actuels peuvent descendre jusqu'à 2 ou 3 jours.

#### Art antérieur

10

Les brevets EP0872276B et EP0872277B traitent de la régénération des catalyseurs de reformage. Il s'agit de procédés de régénération d'un catalyseur de reformage comprenant des étapes successives de combustion, d'oxychloration et de calcination.

15

Le procédé selon la présente invention comporte au moins deux lits de combustion A1 et A2 et se différencie notamment des procédés décrits dans ces deux brevets EP0872276B et EP0872277B par un recyclage d'une partie de l'effluent de la zone d'oxychloration via une soufflante (blower selon la terminologie anglo-saxonne) vers le dernier lit A2 de combustion.

20

#### Résumé de l'invention

25

L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur de production d'hydrocarbures aromatiques ou de reformage comprenant une étape de combustion dans une zone A comprenant au moins 2 lits A1 et A2, une étape d'oxychloration dans une zone B, une étape de calcination dans une zone C. Le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé en partie via au moins une

30 section D de lavage vers l'entrée des lits A1 et A2. De plus, le gaz effluent de la zone B est recyclé en partie vers le lit de combustion A2 en passant par une soufflante mais sans passer par ladite section D de lavage, et en partie vers l'entrée de la zone B en passant par ladite soufflante mais sans passer par ladite

section de lavage. L'invention concerne aussi l'enceinte dans lequel a lieu ce procédé.

## 5 Description détaillée de l'invention

Le catalyseur à régénérer comprend généralement un support, ledit support comprenant au moins un oxyde réfractaire et/ou une ou plusieurs zéolites. Il comprend au moins un métal noble, de préférence le platine et au moins un halogène. Il comprend éventuellement un ou plusieurs éléments additionnels sélectionnés dans le groupe constitué par les éléments du groupe IA, IIA, les lanthanides, les éléments du groupe IV A de préférence le silicium et/ou l'étain, les éléments du groupe IIIB, les éléments du groupe III A, de préférence l'indium, les éléments du groupe VA, de préférence le phosphore et les éléments du groupe VIIB, de préférence le rhénium (les numéros des groupes correspondent à la classification CAS dans CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide , 81<sup>ème</sup> édition, 2000-2001).

Selon un mode préféré, le catalyseur comprend au moins du platine, du chlore et un support alumine.

Compte tenu du coût élevé du platine, il est important de disperser au mieux la phase métallique, c'est-à-dire d'augmenter la proportion de platine en contact avec la surface et les molécules à transformer. La surface métallique spécifique (surface exprimée par gramme de métal) doit être maximale afin d'obtenir le taux de conversion le plus élevé possible. Ainsi, une chute de l'accessibilité, équivalent à une augmentation de la taille des particules ou un regroupement des particules élémentaires, est fortement préjudiciable à la productivité de la réaction.

L'objectif est donc de minimiser la taille des particules au cours de la préparation et de maintenir cet état de dispersion élevé. La présence de chlore en quantité suffisante constitue une réponse à ce problème.

Les inventeurs ont ainsi mis en évidence que les recyclages d'une partie de l'effluent de la zone d'oxychloration via une soufflante (blower selon la terminologie anglo-saxonne) en partie vers le dernier lit de combustion A2 et en partie vers l'entrée de la zone B d'oxychloration apportent de l'agent chlorant, en particulier sur le lit A2. Cet apport diminue ainsi l'élution du chlore et réduit la consommation en agent chlorant. De plus, ces recyclages permettent de réduire le frittage du platine et favorisent par conséquent sa redispersion efficace lors de l'étape B d'oxychloration.

Cette amélioration de la redispersion est d'autant plus sensible que le catalyseur contient des teneurs croissantes en poison tel que le fer.

La zone A de combustion comprend au moins 2 lits de combustion A1 et A2, de préférence 2 lits A1 et A2. Lesdits lits sont de préférence mobiles et radiaux.

La zone B d'oxychloration comprend au moins un lit. Ces lits sont généralement mobiles. De préférence, lesdits lits sont aussi axiaux.

La zone C de calcination comprend au moins un lit. Ces lits sont généralement mobiles. De préférence, lesdits lits sont aussi axiaux.

#### Le lit de combustion A1

Dans le lit A1, le catalyseur est généralement traité sous une pression de 3 à 8 bars et à une température comprise entre 350 et 550°C par un gaz de combustion comprenant 0,01 à 1,3 % d'oxygène en volume et circulant à co-courant du catalyseur. Le gaz dans le lit A1 provient généralement du mélange d'une partie du gaz issu de la zone B d'oxychloration avec une partie du gaz issue du lit A2.

### Deuxième lit de combustion A2

Dans le lit A2, le catalyseur est généralement traité sous une pression de 3 à 8 bars. Cette pression est en général sensiblement égale à celle qui règne dans le lit A1.

5 La température dans le lit A2 est généralement supérieure d'au moins 20°C à la température qui règne dans le lit A1.

La combustion dans le lit A2 a généralement lieu en présence du gaz ayant circulé à travers le lit A1 et en présence d'une partie de l'effluent provenant de la sortie de la zone d'oxychloration B. De plus, un gaz inerte d'appoint  
10 préférentiellement de l'azote, peut éventuellement être ajouté dans le lit A2. Par ailleurs, un air sec d'appoint peut éventuellement être ajouté dans le lit A2.

L'objectif est que le catalyseur soit au contact d'un gaz comprenant entre 0,01 à 1,3 % volume d'oxygène, ces gaz circulant à co-courant du catalyseur.

### 15 Zone d'oxychloration B

Dans la zone d'oxychloration B le catalyseur est généralement traité à contre-courant par un mélange d'un gaz comprenant de l'oxygène qui provient:

- en partie de la zone de calcination
- 20 -en partie du recyclage via une soufflante de l'effluent gazeux de la zone d'oxychloration
- éventuellement en partie d'un appoint d'oxygène, de préférence sous forme d'air
- éventuellement en partie d'une fraction du gaz issue de la section de  
25 lavage et de la section éventuelle de séchage.

En outre, ce mélange de gaz alimentant la zone d'oxychloration comprend généralement un appoint en au moins un agent chlorant. De plus, ce mélange de gaz alimentant la zone d'oxychloration comprend généralement un appoint d'eau  
30 ou de précurseur d'eau.

Une partie du gaz issu de l'oxychloration est, via une soufflante, recirculé vers le lit A2.

Le ou les agents chlorant sont généralement sélectionnés dans le groupe  
5 constitué par le chlore, le chlorure d'hydrogène les hydrocarbures halogénés  
comprenant moins de 4 atomes de carbone et de 1 à 6 atomes de chlore.

Par exemple, il peut s'agir de  $C_2Cl_4$ ,  $CCl_4$  ou de tout agent chlorant connu  
dans ces procédés de régénération pour libérer du chlore. Ils sont introduits de  
préférence en mélange avec le gaz comprenant de l'oxygène.

10 Lorsque la zone d'oxychloration est composée de lits mobiles et axiaux, on  
l'introduit généralement dans la partie inférieure de la zone d'oxychloration pour  
qu'il s'écoule à contre-courant du catalyseur.

L'eau est généralement amenée sous forme liquide ou vapeur, de  
15 préférence sous forme vapeur. L'eau ou le précurseur d'eau peut généralement  
être amenée dans la zone d'oxychloration en mélange avec le gaz comprenant de  
l'oxygène.

Le rapport molaire  $H_2O/HCl$  dans la zone B est généralement compris entre  
20 1 et 50, de préférence entre 1 et 40, et de manière très préférée entre 1 et 30.

L'étape d'oxychloration se déroule en présence d'un gaz comprenant  
généralement moins de 40%, de préférence moins de 30%, de manière préférée  
moins de 21 % volume d'oxygène, de manière très préférée entre 4% et 21 %  
25 volume d'oxygène, de manière encore plus préférée entre 10% et 21 %  
volume d'oxygène et généralement au moins 50 ppm poids de chlore, à une  
température comprise généralement entre 350 et 600°C, de préférence entre 350  
et 550°C, de manière plus préférée entre 450 et 550°C, de manière très préférée  
entre 490 et 550°C.

30 La pression dans cette zone est généralement de 3 à 8 bars pour les  
procédés en lit mobile, en particulier pour les procédés de reformage à faible  
pression. Le temps de séjour du catalyseur dans l'étape d'oxychloration est

généralement inférieur à 3 heures, de préférence compris entre 30 minutes et 3 heures.

5 Dans une réalisation préférée des procédés en lit mobile, il est introduit dans la zone d'oxychloration, au moins un appoint en oxygène.

10 Dans une autre réalisation préférée des procédés en lit mobile, uniquement un agent chlorant et un précurseur d'eau sont introduits dans la zone d'oxychloration. L'oxygène présent dans la zone d'oxychloration provient alors du gaz provenant de la zone de calcination et du recyclage de l'effluent de la zone d'oxychloration vers l'entrée de ladite zone d'oxychloration.

15 Dans un autre mode préféré de réalisation des procédés en lit mobile, le gaz alimentant la zone d'oxychloration résulte du mélange du gaz provenant de la zone de calcination, avec l'appoint du ou des agent(s) chlorant(s), avec l'appoint d'eau ou des précurseurs d'eau et avec le ou les gaz comprenant de l'oxygène  
20 introduits dans la zone d'oxychloration. Le ou les gaz comprenant de l'oxygène peuvent être une partie des gaz issus du dernier lit de combustion lavés, de préférence séchés et additionnés d'un appoint en oxygène ainsi que le gaz de recirculation d'une partie de l'effluent de la zone d'oxychloration via une soufflante vers la zone d'oxychloration.

20

### Zone de calcination C

25 L'étape de calcination est réalisée dans la zone C dans laquelle le catalyseur est traité pendant 20 à 160 minutes à une température comprise entre 350 et 600°C sous une pression comprise entre 3 et 8 bars, par un appoint d'air sec mélangé éventuellement avec une partie des gaz en provenance de la section de lavage et de la zone éventuel de séchage. Le gaz d'alimentation de la zone de calcination ne comprend généralement pas plus de 1 % volume d'eau, de préférence pas plus de 0,1 % volume d'eau. Généralement, il comprend au plus  
30 21 % volume d'oxygène.

30 Il circule généralement à contre-courant du catalyseur dans le cas des procédés à lit mobile avec zone de calcination axiale.

Selon une variante, le seul appoint en gaz comprenant de l'oxygène est réalisé en entrée de la zone de calcination.

5 Section D de lavage et section E de séchage

L'effluent gazeux du lit A2 est généralement envoyé, en mélange avec une partie des effluents gazeux de la zone B d'oxychloration, vers la section D de lavage. Une partie de l'effluent de cette section de lavage est purgée et l'autre  
10 partie est généralement envoyée vers une section de séchage E puis est généralement envoyée vers un compresseur. L'effluent du compresseur est généralement envoyé en partie vers les lits A1 et A2 de combustion et éventuellement en partie vers les zones d'oxychloration et de calcination.

15

Selon un mode préféré, le catalyseur est en lit mobile dans chacune des zones A, B et C. Dans ce mode préféré, le gaz dans la zone d'oxychloration résulte du mélange du gaz provenant de la zone C de calcination avec :

- 20 -au moins un agent chlorant  
-de l'eau ou des précurseurs d'eau  
-un appoint en oxygène  
-une partie des gaz issus du dernier lit de combustion A2, ces gaz issus du dernier lit de combustion étant au moins lavée dans la section D de lavage, au moins  
25 séchée dans une section E de séchage, au moins comprimé dans un compresseur  
-le gaz de recirculation d'une partie de l'effluent de la zone d'oxychloration via la soufflante vers ladite zone d'oxychloration.

Selon un mode préféré, le gaz dans la zone de calcination provient d'un  
30 appoint d'air sec en mélange avec une partie des gaz préalablement lavés, séchés et comprimés qui sont issus du lit de combustion A2. Les seuls appoints en oxygène, de préférence sous forme d'air, sont généralement en entrée du dernier

lit A2 de combustion, en entrée de la zone d'oxychloration et en entrée de la zone de calcination, de préférence les seuls appoints en oxygène sont en entrée des zone de calcination et d'oxychloration, de manière très préférée un seul appoint en oxygène est effectué en entrée de la zone de calcination. Le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé en partie via au moins la section D de lavage, la section E de séchage et le compresseur vers l'entrée des lits de combustion A1 et A2. De plus, le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé en partie vers le lit de combustion A2 et vers l'entrée de la zone d'oxychloration, ce recyclage étant effectué via une soufflante et sans passer par les sections de séchage, lavage et par le compresseur.

L'invention concerne aussi une enceinte pour mettre en oeuvre le procédé, comportant une zone de combustion A comprenant 2 lits de combustion (A1) et (A2) en série, au moins une zone d'oxychloration (B) comprenant au moins 1 lit d'oxychloration et au moins une zone de calcination (C) comprenant un lit de calcination. L'enceinte comporte des moyens pour la circulation du catalyseur successivement à travers les n lits de combustion, la zone d'oxychloration et la zone de calcination. L'enceinte comprend un point de prélèvement d'une partie du gaz de la zone d'oxychloration, ledit moyen de prélèvement étant relié à une soufflante, ladite soufflante étant reliée en aval à d'une part au moins une première ligne de recyclage d'une partie des gaz vers le dernier lit A2 de combustion et au moins une deuxième ligne de recyclage d'une autre partie des gaz vers un point d'introduction de gaz dans la zone d'oxychloration. Ce point d'introduction est situé en dessous du point de prélèvement de la zone d'oxychloration, cette deuxième ligne de recyclage comprenant au moins un point d'introduction d'eau ou de précurseurs d'eau, au moins un four et au moins un point d'introduction d'agents chlorant. La deuxième ligne de recyclage comprend en amont de la soufflante un point de prélèvement de gaz afin de recirculer une partie des gaz via une section D de lavage, l'effluent de la section de lavage étant en partie purgé puis, de préférence envoyé vers une section E de séchage, puis un compresseur, les gaz effluents du compresseur étant en partie recyclé au moins vers les lits de combustion A1 et A2. L'enceinte comprend un moyen de

prélèvement d'une partie du gaz en un premier point du dernier lit de combustion A2, ledit moyen de prélèvement étant au moins relié à la section de lavage. L'enceinte comprend une plaque ou tout autre moyen pour séparer la zone de combustion et la zone d'oxychloration afin d'éviter le mélange des gaz issus de la combustion et les gaz issus de l'oxychloration.

Afin d'éviter le mélange des gaz issus de la combustion et les gaz issus de l'oxychloration, il est généralement disposé une plaque ou tout autre moyen pour séparer les zones de combustion et d'oxychloration. Par contre, les gaz issus de la calcination peuvent généralement passer librement dans la zone d'oxychloration.

Selon une variante, la deuxième ligne de recyclage comprend en amont de la soufflante un point de prélèvement de gaz afin de recirculer une partie des gaz via une section D de lavage, l'effluent de la section de lavage étant en partie purgé avant de circuler, via une section E de séchage, puis via un compresseur, les gaz effluents du compresseur étant en partie recyclés au moins vers les lits de combustion A1 et A2 et en partie vers la zone d'oxychloration et vers la zone de calcination.

20

### Description des figures

La figure 1 représente un mode de réalisation de l'invention.

25 La figure 2 illustre l'impact de l'injection de chlore sur le frittage du platine en fonction du temps.

En ce qui concerne la figure 1, l'enceinte (2) comporte une zone A de combustion, une zone B d'oxychloration et une zone C de calcination. La zone de combustion A comporte deux lits de combustion A1 et A2.

30

Le catalyseur est introduit via la ligne 1 en tête de l'enceinte F et descend ensuite par gravité dans le lit de combustion A1 puis A2 puis via la ligne 3 du lit A2 vers la zone B d'oxychloration puis vers la zone C de calcination puis ressort de l'enceinte via la ligne 4.

5

Le lit A1 comporte une entrée de gaz circulant via la ligne 10, et une sortie de gaz circulant via la ligne 24.

Le lit A2 comporte une entrée de gaz circulant via la ligne 23, et une sortie de gaz circulant via la ligne 5 puis via le refroidisseur 36.

La zone B comporte une entrée de gaz circulant via la ligne 8, et une sortie de gaz circulant via la ligne 17. De plus, un appoint d'agent chlorant circule via la ligne 6 en mélange avec le gaz circulant via la ligne 28 pour alimenter la zone d'oxychloration via la ligne 8. De plus, un appoint d'eau ou d'un précurseur d'eau circule via la ligne 7 et en mélange avec le gaz circulant via la ligne 25 circule via la ligne 28 puis par un four 19 pour être introduit en oxychloration via la ligne 8 en mélange avec l'appoint d'agent chlorant circulant via la ligne 6.

20

La zone C comporte une entrée de gaz circulant via la ligne 14.

Les différentes recirculations de gaz sont décrites à présents:

#### 25 Recirculation 1

Une partie du gaz effluent de la zone B d'oxychloration circule via la ligne 17 puis est refroidie par le refroidisseur 35 puis circule via la ligne 33, puis par une soufflante 18, puis par la ligne 20 puis par la ligne 30 puis par la ligne 31 puis par la ligne 23.

### Recirculation 2

Une partie du gaz effluent de la zone B d'oxychloration circule via la ligne 17 est refroidie par le refroidisseur 35 puis circule via la ligne 32 pour être mélangée avec le gaz issue du lit de combustion A2 qui circule via la ligne 5. Ce  
5 mélange passe par la section de lavage D via la ligne 37 puis est en partie purgé via la ligne 29 et pour l'autre partie envoyée à la section de séchage E puis au compresseur 26. L'effluent de la section de séchage E circule via la ligne 38 puis en partie via la ligne 9 puis en partie via la ligne 27 puis par une vanne 22 puis est  
10 envoyé au lit A2 via la ligne 30 puis la ligne 31 puis la ligne 23. L'autre partie du mélange de gaz circulant via la ligne 9 est envoyée via la ligne 10 à un four 13 puis est injectée au premier lit de combustion A1.

### Recirculation 3

Le gaz effluent de A1 transit via la ligne 24 et est mélangé au gaz transitant  
15 via la ligne 31 pour alimenter le deuxième lit de combustion via la ligne 23. Le gaz circulant via la ligne 31 correspond au mélange du gaz circulant via la ligne 30 avec l'éventuel appoint 21 de gaz comprenant de l'oxygène.

### Recirculation 4

20 Un appoint d'agent chlorant est injecté via la ligne 6 et est mélangé au gaz provenant de la ligne 28 pour être injecté via la ligne 8 à la zone d'oxychloration.

### Recirculation 5

25 Le gaz circulant via la ligne 38 est recyclé en partie via la ligne 9 vers les lits de combustion A1 et A2 et en partie via la ligne 11 vers la zone de calcination et vers la zone d'oxychloration.

30 Une partie du gaz circulant via la ligne 11 est envoyée dans la zone B via la ligne 15 puis 25 puis 28 puis 8. Une autre partie peut être mélangée à l'appoint d'air sec circulant via la ligne 12, passée par le four 16 et être envoyée en calcination via la ligne 14.

### Recirculation 6

Une partie du gaz en sortie d'oxychloration est recirculée à l'entrée de la zone d'oxychloration via la ligne 17 puis via le refroidisseur 35 puis via la ligne 33 puis via la soufflante 18, puis via les lignes 34 puis 25 puis 28 puis via le four 19 puis via la ligne 8.

### Exemples

#### 10 Exemple 1

Le schéma de la figure 1 correspond au schéma selon l'invention utilisé pour la simulation réalisée avec le logiciel Pro II.

La température des gaz injectée en entrée de la zone de calcination et en entrée de la zone d'oxychloration est de 510°C pour le schéma de base et le schéma selon l'invention.

Les débits des mélanges de gaz circulant via les différentes lignes sont indiqués dans le tableau 1.

20 Le schéma de base illustre le cas où ni la recirculation via la soufflante de l'effluent de la zone d'oxychloration vers l'entrée du deuxième lit de combustion, ni la recirculation de l'effluent de la zone d'oxychloration vers l'entrée de la zone d'oxychloration ne sont effectuées (Voir le débit nul des gaz circulant via la ligne 20, 33 et 34). Le schéma selon l'invention illustre le cas où ces deux recyclages  
25 sont réalisés.

Zone concernée	Lignes	schéma de base: débit des gaz (en kg/h)	schéma selon l'invention: débit des gaz (en kg/h)
1 <sup>er</sup> lit de combustion	Ligne 10	23 629	23 629
2 <sup>ème</sup> lit de combustion	Ligne 23	27 452	28 030
	Ligne 27	2 943	3 521
	Ligne 21	880	0
	Ligne 20	0	880
Zone de calcination	Ligne 14	1 180	1 349
	Ligne 12	469	1 349
Gaz introduit en zone d'oxychloration	Ligne 8	1 180	1 180
	Ligne 34	0	1 180
	Ligne 6	5,1	3,8
	Ligne 7	9	5
Effluent de la zone d'oxychloration	Ligne 17	2374	2538
Soufflante	Ligne 33	0	2 060

Tableau 1: débits des gaz circulant via les différentes lignes

- 5 Dans le cas du schéma selon l'invention, 90 ppm volume d'HCl sont en sortie du second lit de combustion contre 78 ppm volume d'HCl pour le schéma de base.

## Exemple 2

Des tests ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe afin de caractériser l'influence de la présence de chlore dans le second lit de combustion. Ce test est en effet représentatif des conditions enregistrées dans le deuxième lit de combustion.

Pour cela, un catalyseur platine sur un support alumine chlorée dont la teneur en chlore initiale est de 1,1 % poids est testé sous atmosphère air avec 10.000 ppm d'eau, un débit de 2000 NI/kg/h et à une température de 650°C. Le test est réalisé sur une durée de 60 heures.

Le chlore est injecté dans le réacteur afin d'avoir une teneur stable en chlore tout au long du test de 1,1 % poids (+/- 0,2% poids).

Compte tenu du coût élevé du platine, il est important de disperser au mieux la phase métallique, c'est-à-dire d'augmenter la proportion de platine en contact avec la surface et les molécules à transformer. La surface métallique spécifique (surface exprimée par gramme de métal) doit être maximale afin d'obtenir le taux de conversion le plus élevé possible. Ainsi, une chute de l'accessibilité, équivalent à une augmentation de la taille des particules ou un regroupement des particules élémentaires, est fortement préjudiciable à la productivité de la réaction. L'objectif est donc de minimiser la taille des particules au cours de la préparation et de maintenir cet état de dispersion élevé. La présence de chlore en quantité suffisante peut constituer une réponse à ce problème.

L'accessibilité au sens de la présente invention est la quantité de platine accessible à la charge à convertir par rapport à la quantité totale de platine présente sur le catalyseur. La diminution de l'accessibilité correspond à un frittage du platine.

La mesure de l'accessibilité du platine est effectuée par titrage H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>.

Le titrage H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> consiste à mesurer le volume d'oxygène consommé par la réaction (1) après une étape de réduction sous hydrogène du catalyseur.



ou Pt<sub>s</sub> désigne les atomes superficiels de platine.

Le catalyseur est réduit sous hydrogène à 450°C puis, après une redescende sous hydrogène à température ambiante, des volumes connus  
10 d'oxygène sont injectés. La consommation oxygène est suivie par chromatographie, l'intégration des signaux permettant par différence avec le volume total injecté de connaître le volume oxygène consommé par la réaction (1). A l'aide des coefficients stoechiométriques de la réaction (1), la fraction de platine en surface ou accessibilité est déterminée par la relation:

$$15 \quad D = \frac{4V_{O_2} \cdot M_{Pt}}{3V_M \cdot [\%Pt]}$$

avec:

- M<sub>Pt</sub>: masse molaire du platine (195,09 g.mol<sup>-1</sup>)
- V<sub>M</sub>: volume molaire du gaz (24400 ml/mol) a 25°C
- V<sub>O<sub>2</sub></sub>: volume mesuré correspondant à la consommation oxygène
- 20 • % Pt: teneur pondérale en platine du catalyseur

La figure 2 montre une accessibilité moindre au cours du temps donc un frittage plus important du platine sans injection de chlore.

25 La recirculation de l'effluent d'oxychloration en entrée du deuxième lit de combustion permet un apport de chlore et favorise ainsi le non-frittage du platine.

Ces résultats illustrent l'avantage des recyclages d'une partie de l'effluent de la zone d'oxychloration via une soufflante en partie vers le lit de combustion A2 et en partie vers l'entrée de la zone d'oxychloration. Ils apportent de l'agent chlorant sur le lit de combustion A2, diminuant ainsi l'élution du chlore. Ils permettent aussi de réduire de façon significative le frittage du platine et favorisent par conséquent sa redispersion efficace lors de l'étape d'oxychloration.

## REVENDEICATIONS

- 5 1 - Procédé de régénération d'un catalyseur de production d'hydrocarbures aromatiques ou de reformage comprenant les étapes suivantes:
- une étape a) de combustion dans une zone A de combustion comprenant au moins deux lits de combustion A1 et A2 en série,
  - une étape b) d'oxychloration dans une zone d'oxychloration B comprenant au moins un lit d'oxychloration, ladite zone d'oxychloration B étant alimentée au moins par un agent chlorant, au moins par de l'eau ou des précurseurs d'eau et au moins par un gaz comprenant de l'oxygène,
  - une étape c) de calcination dans une zone de calcination C comprenant au moins un lit de calcination, alimentée par un gaz comprenant au moins un appoint d'air sec, dans lequel:
    - ledit catalyseur comprend un support, du chlore et au moins un métal noble et circule en série dans les lits A1 puis A2, puis dans la zone d'oxychloration B puis dans la zone de calcination C
    - le gaz effluent du lit A1 est envoyé vers le lit A2,
    - le gaz alimentant la zone de calcination C circule librement vers la zone d'oxychloration B
    - un appoint en gaz comprenant de l'oxygène est au moins réalisé en entrée de la zone de calcination,
    - le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé en partie via au moins une section D de lavage vers l'entrée des lits de combustion A1 et A2,
    - le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé, en passant par une soufflante sans passer par ladite section D de lavage, en partie au moins vers le lit de combustion A2 et en partie au moins vers l'entrée de la zone d'oxychloration B
    - le gaz effluent du lit de combustion A2 est recyclé en partie via au moins ladite section D de lavage vers l'entrée des lits A1 et A2.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel dans la zone B d'oxychloration la température est comprise entre 350 et 600°C et le temps de séjour du catalyseur est compris entre 30 minutes et 3 heures.

5 3- Procédé selon la revendication 2 dans lequel dans la zone B d'oxychloration, la teneur en oxygène du gaz au contact du catalyseur est comprise entre 4 et 21 % volume.

10 4- Procédé selon la revendication 3 dans lequel dans la zone C de calcination, le gaz comprend au plus 21 % volume d'oxygène et au plus 1 % volume d'eau.

5- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le seul appoint en gaz comprenant de l'oxygène est réalisé en entrée de la zone de calcination.

15 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'agent chlorant est du chlore.

7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur est en lit mobile dans chacune des zones A, B et C.

20

8- Procédé selon la revendication 7 dans lequel le gaz dans la zone d'oxychloration résulte du mélange:

-du gaz provenant de la zone C de calcination

-avec au moins un agent chlorant

25 -avec de l'eau ou des précurseurs d'eau

-avec un appoint en oxygène

-avec une partie du gaz effluent de A2 qui est au moins lavée dans la section D de lavage, au moins séchée dans une section E de séchage, au moins comprimée dans un compresseur

30 -avec la partie de l'effluent de la zone d'oxychloration recyclée via la soufflante vers ladite zone d'oxychloration.

9- Procédé selon la revendication 8 dans lequel le gaz dans la zone de calcination provient du mélange:

-d'un appoint d'air sec

5 -avec une partie du gaz effluent du lit de combustion A2 qui est au moins lavée dans la section D de lavage, au moins séchée dans la section E de séchage, au moins comprimée dans ledit compresseur.

10- Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé en partie via au moins la section D de lavage, la section E de séchage et le compresseur vers l'entrée des lits de combustion A1 et A2 et dans lequel le gaz effluent de la zone d'oxychloration est recyclé en partie vers le lit de combustion A2 et vers l'entrée de la zone d'oxychloration, ce recyclage étant effectué via une soufflante sans passer par ladite section de séchage, par ladite section de lavage et par ledit compresseur.

15

11- Procédé selon la revendication 10 dans lequel les seuls appoints en oxygène sont:

-en entrée du lit A2

-en entrée de la zone d'oxychloration

20 -en entrée de la zone de calcination.

12 - Procédé selon la revendication 10 dans lequel l'unique appoint en oxygène provient d'un appoint en air sec dans la zone de calcination.

25 13 - Enceinte pour mettre en oeuvre le procédé selon l'une des revendications 1 à 12, comportant une zone de combustion A comprenant 2 lits de combustion (A1) et (A2) en série, au moins une zone d'oxychloration (B) comprenant au moins 1 lit d'oxychloration et au moins une zone de calcination (C) comprenant un lit de calcination, ladite enceinte comportant des moyens pour la circulation du catalyseur successivement à travers les 2 lits de combustion, la zone  
30 d'oxychloration et la zone de calcination,

ladite enceinte comprenant un point de prélèvement d'une partie du gaz de la zone d'oxychloration, ledit moyen de prélèvement étant relié à une soufflante, ladite soufflante étant reliée en aval à d'une part au moins une première ligne de recyclage d'une partie des gaz vers le dernier lit A2 de combustion et au moins  
5 une deuxième ligne de recyclage d'une autre partie des gaz vers un point d'introduction de gaz dans la zone d'oxychloration, ce point d'introduction étant situé en dessous du point de prélèvement de la zone d'oxychloration, cette deuxième ligne de recyclage comprenant au moins un point d'introduction d'eau ou de précurseurs d'eau, au moins un four et au moins un point d'introduction  
10 d'agents chlorant,

ladite deuxième ligne de recyclage comprenant en amont de la soufflante un point de prélèvement de gaz afin de recirculer une partie des gaz via une section D de lavage, l'effluent de la section de lavage étant en partie purgé avant de circuler via un compresseur, les gaz effluents du compresseur étant en partie recyclés au  
15 moins vers les lits de combustion A1 et A2,

ladite enceinte comprenant un moyen de prélèvement d'une partie du gaz en un premier point du dernier lit de combustion A2, ledit moyen de prélèvement étant au moins relié à la section de lavage,

ladite enceinte comprenant une plaque ou tout autre moyen pour séparer la zone  
20 de combustion et la zone d'oxychloration afin d'éviter le mélange des gaz issus de la combustion et les gaz issus de l'oxychloration.

14 - Enceinte selon la revendication 13 dans laquelle ladite deuxième ligne de recyclage comprenant en amont de la soufflante un point de prélèvement de gaz  
25 afin de recirculer une partie des gaz via une section D de lavage, l'effluent de la section de lavage étant en partie purgé avant de circuler, via une section E de séchage, puis via un compresseur, les gaz effluents du compresseur étant en partie recyclés au moins vers les lits de combustion A1 et A2 et en partie vers la zone d'oxychloration et vers la zone de calcination.



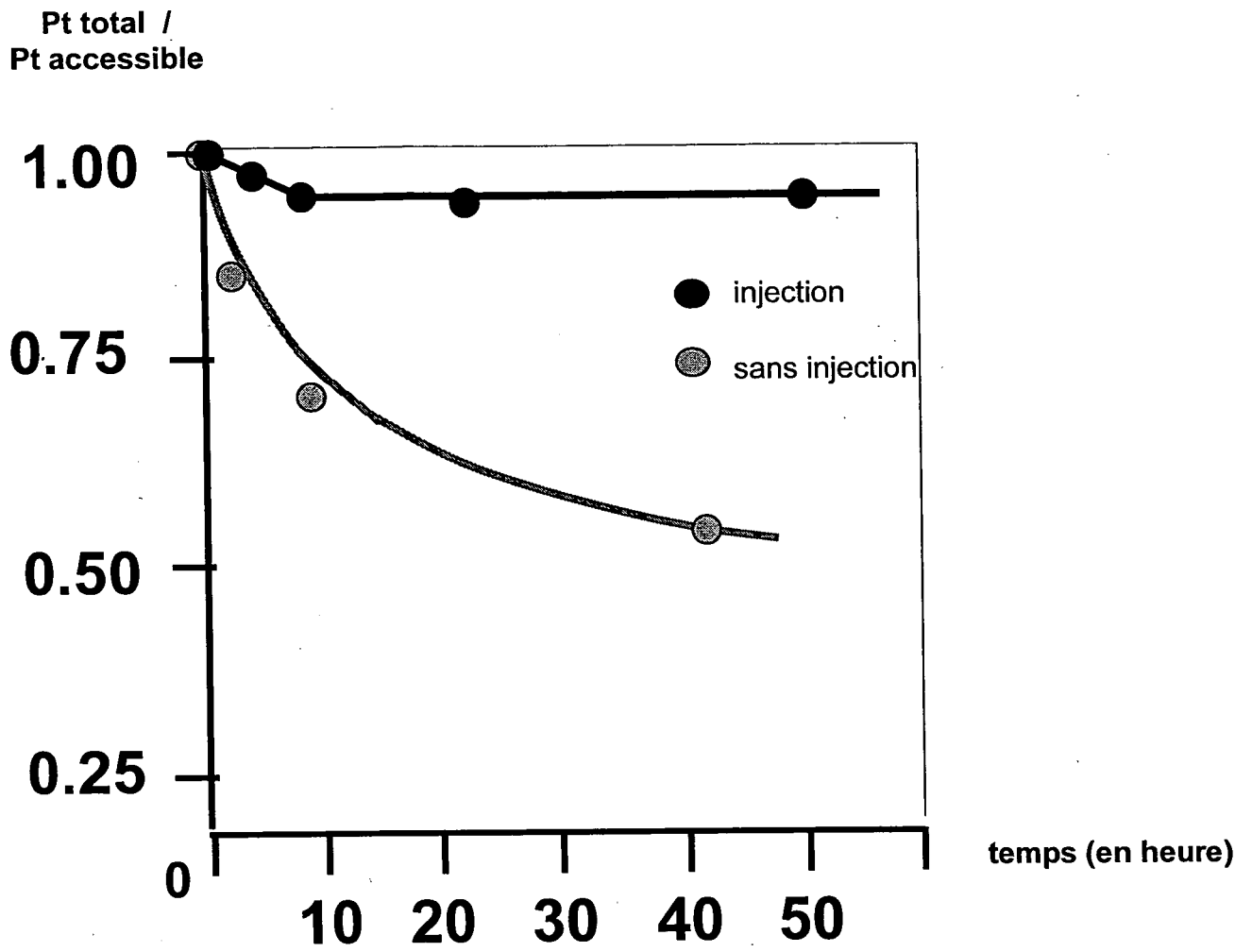


Figure 2

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2008/001460

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C10G35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 378 482 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 18 July 1990 (1990-07-18) column 8, line 39 - line 57 column 9, line 24 - line 30; claims 1,6,7; figure 1	1-14
A	US 6 461 992 B1 (SECHRIST PAUL A [US] ET AL) 8 October 2002 (2002-10-08) column 3, line 11 - line 16 column 4, line 7 - line 16 column 13, line 11 - line 13; claim 1; figure 1	1-14
A	EP 0 710 502 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS [FR]) 8 May 1996 (1996-05-08) the whole document	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 juin 2009

Date of mailing of the international search report

02/07/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, Patricia

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2008/001460
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0378482	A	18-07-1990	AT 121120 T	15-04-1995
			AU 633861 B2	11-02-1993
			AU 4797190 A	19-07-1990
			CA 2007707 A1	13-07-1990
			DE 69018487 D1	18-05-1995
			DE 69018487 T2	07-09-1995
			ES 2074550 T3	16-09-1995
			US 5034117 A	23-07-1991
US 6461992	B1	08-10-2002	NONE	
EP 0710502	A	08-05-1996	AT 189861 T	15-03-2000
			CA 2162226 A1	08-05-1996
			CN 1138082 A	18-12-1996
			DE 69515156 D1	30-03-2000
			DE 69515156 T2	06-07-2000
			FR 2726486 A1	10-05-1996
			JP 4243694 B2	25-03-2009
			JP 9019639 A	21-01-1997
			SG 34298 A1	06-12-1996
			ZA 9509410 A	07-05-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/FR2008/001460

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 INV. C10G35/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

 Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 378 482 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 18 juillet 1990 (1990-07-18) colonne 8, ligne 39 - ligne 57 colonne 9, ligne 24 - ligne 30; revendications 1,6,7; figure 1 -----	1-14
A	US 6 461 992 B1 (SECHRIST PAUL A [US] ET AL) 8 octobre 2002 (2002-10-08) colonne 3, ligne 11 - ligne 16 colonne 4, ligne 7 - ligne 16 colonne 13, ligne 11 - ligne 13; revendication 1; figure 1 -----	1-14
A	EP 0 710 502 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS [FR]) 8 mai 1996 (1996-05-08) le document en entier -----	1-14

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&amp;\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 juin 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/07/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deurinck, Patricia

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001460

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0378482	A	18-07-1990	AT 121120 T	15-04-1995
			AU 633861 B2	11-02-1993
			AU 4797190 A	19-07-1990
			CA 2007707 A1	13-07-1990
			DE 69018487 D1	18-05-1995
			DE 69018487 T2	07-09-1995
			ES 2074550 T3	16-09-1995
			US 5034117 A	23-07-1991
			US 6461992	B1
EP 0710502	A	08-05-1996	AT 189861 T	15-03-2000
			CA 2162226 A1	08-05-1996
			CN 1138082 A	18-12-1996
			DE 69515156 D1	30-03-2000
			DE 69515156 T2	06-07-2000
			FR 2726486 A1	10-05-1996
			JP 4243694 B2	25-03-2009
			JP 9019639 A	21-01-1997
			SG 34298 A1	06-12-1996
			ZA 9509410 A	07-05-1997