



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01J 20/34, 23/90, 8/16, 8/40</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/39095</b> (43) Date de publication internationale: 11 septembre 1998 (11.09.98)
---	-----------	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00372

(22) Date de dépôt international: 25 février 1998 (25.02.98)

(30) Données relatives à la priorité:  
97/02658 4 mars 1997 (04.03.97) FR

(71) Déposant: INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois Préau, F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(72) Inventeur: CLAUSE, Olivier; 1, rue du Chef Saint Jean, F-78400 Chatou (FR).

(74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE; Andreeff, François, 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) Etats désignés: BR, CN, JP, KR, MX, RU, UA, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Publiée***Avec rapport de recherche internationale.  
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.*

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING PARAFFIN REFORMING OR ISOMERIZATION OR DEHYDROGENATION CATALYSTS IN A VIBRATING HELICAL SPIRE

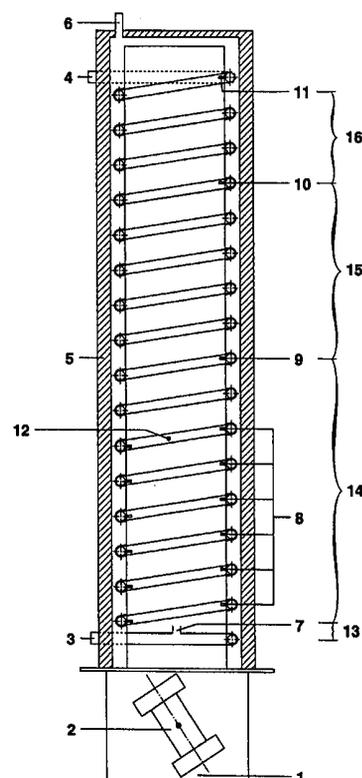
(54) Titre: RÉGÉNÉRATION DE CATALYSEURS DE RÉFORMAGE OU D'ISOMÉRISATION OU DE DESHYDROGÉNATION DES PARAFFINES DANS UNE SPIRE HÉLICOÏDALE VIBRANTE

## (57) Abstract

The invention concerns the application of a method for regenerating catalysts or adsorbents, consisting in causing the catalyst particles to rise in a vibrating helical elevator (12), said particles being subjected to a temperature profile and being contacted with one or several fluids over part of their travel in said spire, regenerating paraffin reforming, isomerization or dehydrogenation catalysts. The helical elevator can be maintained at the appropriate temperature by circulating gas at the required temperature outside and in contact with the helical elevator, The regenerator comprises at least a combustion zone (14) and at least an oxychlorination (15) or more generally a chlorination zone, which can be merged. A pre-heating zone (13), a hydrocarbon stripping zone, a calcining zone (16) and a cooling zone for the catalyst can also be included in the device.

## (57) Abrégé

L'invention concerne l'application d'un procédé de régénération de catalyseurs ou d'adsorbants, consistant à faire monter les particules de catalyseur dans un élévateur hélicoïdal vibrant (12), lesdites particules étant soumises à un profil de température et mises en contact avec un ou plusieurs fluides sur une partie de leur trajet dans ladite spire, à la régénération de catalyseurs de réformage, d'isomérisation des paraffines ou de déshydrogénation des paraffines. Le maintien de l'élévateur hélicoïdal à une température adéquate peut être obtenu en faisant circuler un gaz à température voulue à l'extérieur et au contact de l'élévateur hélicoïdal. Le régénérateur comprend au moins une zone de combustion (14) et au moins une zone d'oxychloration (15) ou plus généralement de chloration, qui peuvent être confondues. Une zone de préchauffage (13), une zone de strippage des hydrocarbures, une zone de calcination (16) et une zone de refroidissement du catalyseur peuvent également être comprises dans le dispositif.



### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**REGENERATION DE CATALYSEURS DE REFORMAGE OU  
D'ISOMERISATION OU DE DESHYDROGENATION DES  
PARAFFINES DANS UNE SPIRE HELICOÏDALE VIBRANTE**

5           La présente invention concerne l'application aux procédés de réformage catalytique, d'isomérisation des paraffines ou de déshydrogénation des paraffines avec régénération de préférence en continu du catalyseur, d'un procédé décrit dans l'art antérieur, consistant à faire monter les particules de catalyseurs dans au moins une spire hélicoïdale vibrante, à les soumettre sur au  
10 moins une partie de leur trajet et de préférence sur la majeure partie de leur trajet à un profil de température et à les mettre au contact avec au moins un fluide sur au moins une partie de leur trajet.

          Une application possible est le réformage catalytique qui est un procédé  
15 consistant à augmenter l'indice d'octane des essences en favorisant les réactions de déshydrogénation des naphènes, d'isomérisation des alkylnaphtènes et des paraffines, et de déshydrocyclisation des paraffines. Le procédé de déshydrogénation des paraffines permet d'obtenir des oléfines comportant le même nombre d'atomes de carbone que les paraffines de départ. Ces oléfines  
20 pourront être utilisées ultérieurement pour la production de bases pour supercarburants (éthers, alkylats) ou de détergents biodégradables. Les procédés de réformage et de déshydrogénation des paraffines mettent en oeuvre des catalyseurs solides à base de métaux précieux tels le platine ou le rhénium ou des oxydes tels l'oxyde de molybdène ou l'oxyde de chrome,  
25 supportés sur un oxyde réfractaire tel l'alumine.

          Au cours du temps, ces catalyseurs se désactivent du fait du dépôt progressif d'hydrocarbures polyaromatiques de structure complexe portant le nom usuel de coke. Le dépôt de coke oblige à régénérer le catalyseur au terme  
30 d'un cycle de fonctionnement allant de quelques jours à plus d'un an. Dans les unités à régénération continue du catalyseur, il n'est pas nécessaire d'arrêter les unités pour procéder à la régénération du catalyseur. Le catalyseur est transporté d'un réacteur à l'autre par un moyen adéquat, de nature mécanique ou pneumatique, puis il est transporté vers une colonne de régénération opérant  
35 la réjuvénation du catalyseur, enfin le catalyseur régénéré est transporté vers un ou plusieurs réacteurs, de préférence le catalyseur régénéré est transporté en tête du premier réacteur.

Le régénérateur suivant l'invention peut également être mis en oeuvre hors-site, par exemple le catalyseur peut être transporté vers une entreprise spécialisée dans le traitement des catalyseurs où il sera régénéré.

5           La régénération des catalyseurs de réformage, d'isomérisation des paraffines ou de déshydrogénation des paraffines peut comprendre plusieurs étapes, par exemple dans le cas du reformage d'une étape de combustion du coke destinée à éliminer le dépôt hydrocarboné par combustion ménagée en milieu oxydant, une étape de chloration (et notamment d'oxychloration)  
10 destinée à améliorer la dispersion de la phase active métallique (dans le cas de catalyseurs à base de platine) et éventuellement une étape de calcination destinée à améliorer la fixation de la phase active, sécher le catalyseur et fixer sa teneur en chlore à la valeur requise pour des performances catalytiques optimales. Une étape de refroidissement du catalyseur sous air ou sous azote  
15 ainsi qu'une étape de strippage des hydrocarbures piégés dans la porosité du catalyseur sous courant de gaz inerte ou neutre, par exemple sous azote, peuvent également suivre l'étape de calcination.

20           Toutes ces étapes sont mises en oeuvre successivement dans les procédés existants de régénération en continu de catalyseurs de reformage. Dans ces procédés, par exemple le procédé Octafining de l'Institut Français du Pétrole ou le procédé CCR Platforming de UOP, le catalyseur s'écoule gravitairement de haut en bas d'une colonne appelée régénérateur, par exemple le RegenC de l'IFP ou le CycleMax d'UOP, en traversant successivement des  
25 zones où sont opérées les étapes de combustion, oxychloration, calcination et refroidissement sus-décrites. Ceci oblige à transporter le catalyseur du bas du dernier réacteur de reformage traversé par la charge vers le haut du régénérateur, puis à transporter le catalyseur du bas du régénérateur vers le haut du premier réacteur de réformage traversé par la charge ou du réducteur  
30 (zone de réduction du catalyseur à l'entrée du 1<sup>er</sup> réacteur de reformage). Ces transports de catalyseurs opérés, par exemple par des lifts gazeux, sont susceptibles de détériorer progressivement le catalyseur, par exemple en générant des fines et des poussières ou en brisant des particules de catalyseur.

35           La mise en oeuvre du procédé selon l'invention dérivé d'un procédé connu de l'art antérieur, permet d'éviter la mise en oeuvre d'un procédé de

transport de catalyseur vers le haut du régénérateur et à partir du bas du régénérateur. L'appareil de mise en oeuvre du procédé est en effet un régénérateur alimenté par le catalyseur dans sa partie basse, le catalyseur régénéré sortant en haut de régénérateur. Donc en même temps qu'on procède

5 à la régénération du catalyseur, on procède simultanément à sa remontée en haut de la 1<sup>ère</sup> zone réactionnelle de réformage. Ces zones réactionnelles sont généralement disposées côte à côte ou superposées, la charge et le catalyseur circulant généralement successivement de haut en bas à travers chaque zone de réaction. Ce même type d'agencement peut être utilisé également pour la

10 déshydrogénation ou l'isomérisation des paraffines. Cet appareil est un élévateur hélicoïdal vibrant c'est-à-dire un élévateur vibrant comportant au moins une spire et une rampe hélicoïdale de forme sensiblement tubulaire. L'appareil peut être mis en oeuvre dans un procédé de réformage catalytique en lit circulant, ou lors de la régénération hors site de catalyseur de réformage.

15 Les particules de catalyseur s'élevant au sein de la spire sont soumises à un profil de température sur une partie de leur trajet, ainsi qu'il est décrit dans la demande de brevet français déposée sous le numéro FR 94/3865. Ce profil de température peut être obtenu par contact indirect avec un fluide caloporteur baignant les pas de la spire, ainsi qu'il est décrit dans la demande de brevet

20 français FR 2 634 187. Dans cette demande de brevet, les spires de la rampe hélicoïdale sont reliées les unes aux autres par deux bandes hélicoïdales, fixées à la rampe sur deux côtés opposés de celle-ci pour former un canal hélicoïdal, entre les spires de la rampe hélicoïdale, dans lequel peut circuler un fluide caloporteur. Plus généralement, ainsi qu'il est décrit dans la demande de brevet

25 français FR 94/3865, l'ensemble du dispositif tube-spire peut-être placé dans une enceinte, où les produits transportés seront soumis à un traitement thermique, par exemple une enceinte calorifugée dans laquelle circule un fluide caloporteur baignant les pas de la spire. Il découle de la même demande de brevet que le fluide caloporteur peut traverser la spire elle-même. Ce gaz

30 peut circuler à co- courant ou à contre-courant. Le chauffage de la spire peut également être obtenu par effet Joule, en chauffant directement la masse métallique du tube ainsi qu'il est décrit dans la demande de brevet européen EP-A-0.612.561.

35 La présente invention concerne un procédé de traitement d'un catalyseur choisi dans le groupe formé par les catalyseurs de réformage, d'isomérisation de

paraffines et de déshydrogénation de paraffines ou d'un adsorbant pulvérulent .  
Ledit procédé consiste à faire monter les particules de catalyseur ou d'adsorbant dans un élévateur hélicoïdal vibrant comportant au moins une spire hélicoïdale vibrante et dans lequel sont agencées au moins une zone de combustion et au moins une zone de chloration. Suivant ledit procédé, les particules sont en outre  
5 soumises à un profil de température sur une partie au moins de leur trajet, trajet au cours duquel elles sont mises en contact avec au moins un fluide. Le procédé selon l'invention concerne donc un traitement compris dans le groupe formé par les régénérations, les activations, les réactivations de catalyseurs, et  
10 comprend au moins une étape de combustion réalisée dans au moins une zone de combustion et au moins une étape de chloration réalisée dans au moins une zone de chloration.

En s'élevant dans l'élévateur hélicoïdal, le catalyseur traverse successivement  
15 une zone de combustion du coke, où un débit d'air ou d'oxygène est introduit de façon étagée au niveau de plusieurs spires successives, de façon à limiter la concentration en oxygène et à ne pas risquer de dégrader le catalyseur par des surchauffes locales, une zone de chloration où un agent chlorant tel le perchloréthylène est introduit avec de l'air et, éventuellement une zone de  
20 calcination où le catalyseur est balayé par un courant d'azote ou d'air sec contenant moins de 50 ppm d'eau.

Il est possible de combiner en une seule zone les zones de combustion et de chloration, en introduisant l'agent chlorant en bas de zone de combustion.

25 Avantageusement, la zone de combustion est précédée d'une zone dans laquelle le catalyseur est préchauffé de telle façon que sa température atteigne un niveau où la combustion ultérieure du coke s'effectue dans des conditions optimales.

30 Il est possible également de moduler les injections d'air ou d'oxygène en zone de combustion du coke, en introduisant par exemple des quantités d'air croissantes de bas en haut de l'élévateur hélicoïdal. Les températures des gaz en entrée de zone de combustion peuvent être comprises entre 300 et 750°C, de façon préférentielle entre 450 et 550°C.

35

Il est également possible de soutirer une partie des gaz de combustion au moyen de purges placées dans un ou plusieurs endroits de l'élévateur ainsi qu'il est, par exemple décrit dans l'exemple 2.

5           La spire ou les spires s'il y en a plusieurs, comporte 2 pas au moins et est enroulée autour d'un fût creux dans lequel est disposé un système destiné à produire les vibrations, par exemple un moteur à balourds comme décrit dans la demande de brevet français FR 94/3865. Les spires peuvent être jointives ou non jointives. Les gaz ou fluides destinés à la régénération des catalyseurs de  
10 réformage, d'isomérisation des paraffines ou de déshydrogénation des paraffines peuvent être introduits par une ou plusieurs conduites de façon que lesdits gaz ou fluides circulent à co- ou contre-courant dans un ou plusieurs pas de la spire. La pression au sein de la spire peut être comprise entre 0,1 et 20 bars, de façon préférentielle entre 1 et 7 bars. Les gaz ou fluides peuvent  
15 être introduits dans la spire latéralement, par le dessus ou par le dessous de la spire en passant à travers une grille à mailles fines ou tout dispositif approprié destiné à empêcher la pénétration de particules de catalyseur dans les conduites d'arrivée des gaz. Il en va de même pour la ou les conduites de soutirage des gaz.

20           Les figures et les exemples décrits ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

          La figure 1 permet d'illustrer l'exemple 1 décrit ci-après. L'élévateur  
25 hélicoïdal (12) est disposé sur une table vibrante (1) et deux moteurs à balourds (2) génèrent les vibrations nécessaires à la montée du catalyseur. L'entrée des particules solides se fait par la conduite (3) et la sortie des particules par la conduite (4). L'ensemble fût-élévateur hélicoïdal est contenu dans une enceinte calorifugée solidaire de la table vibrante (5). Un gaz est  
30 introduit en haut du dispositif par la conduite (6). Ledit gaz baigne les premières spires de l'élévateur hélicoïdal : ce gaz est introduit en (7) latéralement en bas de l'élévateur hélicoïdal, et traverse cet élévateur hélicoïdal à co-courant avec le catalyseur. De l'air est introduit au moyen de six conduites (8) dans la zone de combustion (14). La première conduite d'arrivée d'air est  
35 positionnée latéralement au niveau de la seconde spire de l'élévateur hélicoïdal. Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de chloration (zone 15),

dans cette zone est aussi introduit un gaz par la conduite (9). L'alimentation des conduites (8), (9) et (11) est assurée par des conduites et un dispositif situé à l'intérieur du fût central. Le gaz des zones de combustion et de chloration sort de l'élévateur hélicoïdal par la conduite (10). Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de calcination (zone 16), dans cette zone, le catalyseur est balayé à contre-courant par de l'air sec introduit par le conduit (11). Le gaz de calcination sort de l'élévateur hélicoïdal par la canalisation (10) conjointement aux gaz de combustion et de chloration.

10 La figure 2 présente une réalisation du procédé selon l'invention dans laquelle la zone de combustion comprend une série de conduites d'évacuation du gaz de combustion.

La figure 2 permet d'illustrer l'exemple 2. L'élévateur hélicoïdal (10) est disposé sur une table vibrante (1) et deux moteurs à balourds (2) génèrent les vibrations nécessaires à la montée du catalyseur. L'entrée des particules solides se fait par la conduite (3) et la sortie des particules par la conduite (4). Un gaz contenant de l'air est introduit à co-courant de l'écoulement de catalyseur par la conduite (3). Un gaz contenant de l'air est aussi introduit au moyen de 7 conduites (5) dans la zone de combustion. Le gaz de combustion est soutiré au moyen de 7 conduites (6). En traversant la zone de combustion (12), le catalyseur est donc alimenté par un gaz de combustion alternativement à co-courant et à contre-courant. L'élévateur vibrant est chauffé par effet Joules comme décrit dans la demande de brevet européenne EP-A- 0.612.561. Un préchauffage du catalyseur est assuré dans la spire de la zone (11) qui est calorifugée.

Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de chloration (zone 13) un gaz circulant à contre-courant par rapport au sens de circulation du catalyseur, est aussi introduit dans cette zone par la conduite (8). Les gaz des zones de combustion et de chloration sortent de l'élévateur hélicoïdal par les conduites (6) et (7).

Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de calcination (zone 14), dans cette zone, le catalyseur est balayé à contre-courant par de l'air sec introduit par le conduit (9). L'alimentation des conduites (5), (8) et (9) est assurée par des

conduites et un dispositif situé à l'intérieur du fût central. Le gaz de calcination sort de l'élévateur hélicoïdal par la canalisation (7) conjointement aux gaz de combustion et de chloration.

- 5 La figure 3 présente une réalisation du procédé selon l'invention dans laquelle les zones de combustion et de chloration sont confondues.

Selon cette réalisation, l'élévateur vibrant hélicoïdal (9) est disposé sur une table vibrante (1) et deux moteurs à balourds (2) génèrent les vibrations  
10 nécessaires à la montée du catalyseur. L'entrée des particules solides se fait par la conduite (3) et la sortie des particules par la conduite (4).

La zone (10) est une zone dans laquelle le catalyseur est préchauffé au moyen d'un courant d'azote introduit au bas de l'élévateur vibrant. La conduite (5)  
15 permet d'introduire l'azote dans la conduite (3).

Le catalyseur traverse la zone (11) du régénérateur, qui est à la fois une zone de combustion et une zone de chloration et dans laquelle sont opérés  
20 simultanément un brûlage et une redispersion de la phase bimétallique du catalyseur. Un gaz contenant du chlorure d'hydrogène est introduit dans chacune des spires composant la zone (11) par six conduites (6), le gaz est ensuite soutiré de cette zone au moyen de six conduites (7). Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de calcination (12) dans laquelle il est balayé par un courant d'air sec introduit dans cette zone par la conduite (8). Le gaz de  
25 calcination sort de la zone (12) par les conduites (7).

#### Exemple 1 :

Le catalyseur de l'exemple 1 est régénéré dans un régénérateur conforme à la  
30 figure 1.

Le catalyseur se présente sous forme de billes sphériques de diamètre 1,8 mm, il comprend une phase métallique de platine dispersée sur alumine, la teneur en platine étant de 0,30% poids. La surface métallique exposée avant régénération  
35 est 81%. La surface spécifique du catalyseur est 200 m<sup>2</sup>/g.

Le catalyseur entre dans le régénérateur à une température de 350°C à un débit de 500 kg/h. Sa teneur en carbone (coke) est de 6,0% poids.

5 Les premiers pas de l'élévateur hélicoïdal sont baignés par un flux d'azote servant au préchauffage (zone 13) du catalyseur. Ce flux d'azote est introduit en (7) au débit de 500 Nm<sup>3</sup>/h, à la pression de 5 bars. ce gaz est préchauffé à 480°C au moyen d'un four extérieur au dispositif.

10 Le catalyseur traverse la zone (14) de brûlage du coke. Chacune des conduites (8) délivrent un débit de 40 Nm<sup>3</sup>/h d'air préchauffé à 480°C.

Le temps de séjour du catalyseur dans la zone de combustion (zone 14) est de 30 minutes, soit une longueur de tube de 60 m. Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de chloration qui est ici une zone d'oxychloration (zone 15), la  
15 conduite (9) permettant l'introduction d'un flux d'air contenant du perchloréthylène au débit de 500 Nm<sup>3</sup>/h. Le temps de séjour du catalyseur dans la zone d'oxychloration est de 30 minutes, soit une longueur de tube de 60 m. Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de calcination (zone 16). Le  
20 temps de séjour du catalyseur dans la zone de calcination est de 15 minutes, soit une longueur de tube de 30 m. Le catalyseur est balayé à contre-courant par un courant d'air sec à 500 Nm<sup>3</sup>/h introduit en haut du régénérateur par la conduite (11).

Les caractéristiques du catalyseur en sortie de régénérateur sont les suivantes :  
25 surface spécifique, 195 m<sup>2</sup>/g; dispersion de la phase métallique, 95%; teneur en carbone 0,1%. Les caractéristiques mécaniques des billes de catalyseur (résistance à l'attrition, écrasement grain à grain) sont inchangées. La teneur en chlore est de 1,2% poids. Le dispositif décrit dans l'exemple 1 permet donc la  
30 régénération complète du catalyseur de réformage.

#### Exemple 2 :

Le catalyseur de l'exemple 2 est régénéré dans un régénérateur conforme à la  
35 figure 2.

Le catalyseur se présente sous forme de billes sphériques de diamètre 1,6 mm, il comprend une phase métallique de platine dispersée sur alumine, la teneur en platine étant de 0,28% poids. La surface métallique exposée avant régénération est 81%. La surface spécifique du catalyseur est 220 m<sup>2</sup>/g.

5

Le catalyseur entre dans le régénérateur à une température de 350°C à un débit de 500 kg/h. Sa teneur en carbone (coke) est de 6.0% poids.

Le catalyseur traverse la zone de brûlage du coke. Un débit d'air de 50 Nm<sup>3</sup>/h est introduit par la conduite (3), dans la zone de combustion, il circule à co-courant de l'écoulement de catalyseur. Ce gaz est introduit à température ambiante. De l'air à température ambiante est aussi introduit au moyen des 10 7 conduites (5), le débit d'air de chacune de ces conduites étant de 50 Nm<sup>3</sup>/h. Ce gaz sort ensuite au moyen des conduites (6) soutirant chacune un débit de 15 50 Nm<sup>3</sup>/h.

La température moyenne dans le lit catalytique en zone de combustion de coke est ajustée dans la fenêtre 480-550°C. Les spires en zone de combustion ne sont pas calorifugées. Le catalyseur entre dans l'élévateur à une température de 20 150°C à un débit de 500 kg/h. Sa teneur en carbone (coke) est de 6.0% poids.

Le temps de séjour du catalyseur dans la zone de combustion (zone 12) est de 30 minutes, soit une longueur de tube de 60 m. Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone d'oxychloration (zone 13), la conduite (8) introduisant un débit de 25 500 Nm<sup>3</sup>/h d'air contenant un mélange de dichloroéthane et d'eau. Le temps de séjour du catalyseur dans la zone d'oxychloration est de 30 minutes, soit une longueur de tube de 60 m. Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de calcination (zone 14), le courant d'air sec introduit dans cette zone à contre-courant du catalyseur a un débit de 500 Nm<sup>3</sup>/h. Le temps de séjour du 30 catalyseur dans la zone de calcination est de 15 minutes. soit une longueur de tube de 30 m.

Les caractéristiques du catalyseur en sortie de régénérateur sont les suivantes : surface spécifique, 220 m<sup>2</sup>/g ; dispersion de la phase métallique, 95%; teneur 35 en carbone 0,05%. Les caractéristiques mécaniques des billes de catalyseur (résistance à l'attrition, écrasement grain à grain) sont inchangées. La teneur en

chlore est de 1,0% poids. Le dispositif décrit dans l'exemple 2 permet donc la régénération complète du catalyseur de réformage.

Exemple 3 :

5

Le catalyseur de l'exemple 3 est régénéré dans un régénérateur conforme à la figure 3 dans lequel la combustion et la chloration sont effectuées dans la même zone.

10 Le catalyseur se présente sous forme d'extrudés de diamètre 1,4 mm et de longueur comprise entre 1 et 8 mm. Il comprend une phase métallique de platine et de rhénium dispersée sur alumine, la teneur en platine est de 0,25% poids et la teneur en rhénium est de 0,30 % poids. La surface métallique exposée avant régénération est 75%. La surface spécifique du catalyseur est  
15 230 m<sup>2</sup>/g. Le catalyseur entre dans le régénérateur à une température de 140°C à un débit de 300 kg/h. Sa teneur en carbone (coke) est de 12,0% poids.

Le catalyseur est préchauffé à la température de 515°C dans les premières spires constituant la zone (10) au moyen d'un flux d'azote de débit 20 Nm<sup>3</sup>/h,  
20 à la pression de 6 bars. Le catalyseur traverse ensuite la zone (11) du régénérateur. Dans cette zone, un flux d'air contenant du chlorure d'hydrogène est introduit dans chacune des spires composant la zone de combustion par six conduites (6) au débit de 80 Nm<sup>3</sup>/h. Chacun des appoints d'air est introduit à la température de 400°C et à la pression de 5,9 bars. Le chauffage et la  
25 compression de l'air de combustion étant assurés par un four et un compresseur extérieur au dispositif. Le chlorure d'hydrogène est obtenu par décomposition en température de dichloropropane entre le four et le régénérateur. Le temps de séjour du catalyseur dans cette zone (11) est de 40 minutes. Cette zone (11) est, en outre, chauffée à la température de 550°C  
30 par effet Joules comme décrit dans le brevet EP-A-0.612.561.

Le catalyseur pénètre ensuite dans la zone de calcination (12), dans cette zone, il est balayé à contre-courant par un courant d'air sec introduit en haut du régénérateur par la conduite (8) au débit de 50 Nm<sup>3</sup>/h et à la température de  
35 525°C. Le temps de séjour du catalyseur dans cette zone est de 15 minutes.

Les caractéristiques du catalyseur en sortie de régénérateur sont les suivantes : surface spécifique, 210 m<sup>2</sup>/g : dispersion de la phase bimétallique 95%; teneur en carbone inférieure à 0,05. La quantité de petites particules de catalyseurs -appelées « fines » par l'homme du métier- produites lors de la régénération est

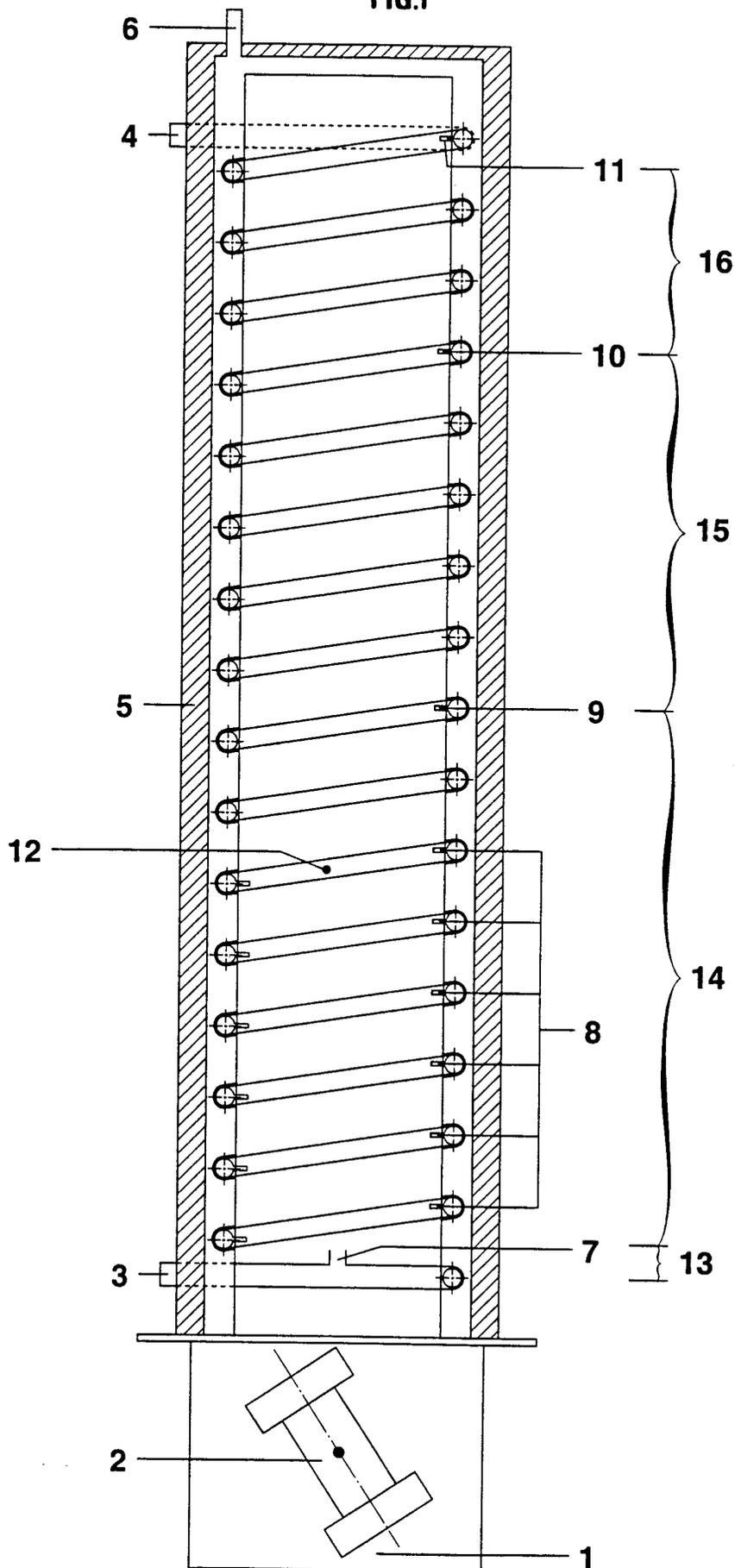
5 inférieure à 0,1% en poids. La régénération du catalyseur de réformage est donc complète.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un catalyseur choisi dans le groupe formé par les catalyseurs de réformage, d'isomérisation de paraffines et de  
5 déshydrogénation de paraffines ou d'un adsorbant pulvérulent, consistant à faire monter les particules de catalyseur ou d'adsorbant dans un élévateur hélicoïdal vibrant comportant au moins une spire hélicoïdale vibrante et dans lequel sont agencées au moins deux zones, procédé dans lequel lesdites  
10 particules sont en outre soumises à un profil de température sur une partie au moins de leur trajet, trajet au cours duquel elles sont mises en contact avec au moins un fluide, procédé caractérisé en ce que en ce que ledit traitement est compris dans le groupe formé par les régénérations, les activations, les réactivations de catalyseurs, ledit traitement comprenant au moins une étape de combustion réalisée dans au moins une zone de combustion et au moins  
15 une étape de chloration réalisée dans au moins une zone de chloration.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la régénération ou l'activation ou la réactivation de catalyseurs est effectuée en continu.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'au moins une zone de combustion et au moins une zone de chloration sont distinctes et superposées dans la spire hélicoïdale vibrante.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au  
25 moins une zone de combustion et au moins une zone de chloration sont confondues.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une étape de calcination réalisée dans au moins  
30 une zone de calcination.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le catalyseur subit successivement au moins une étape combustion en présence d'un gaz de combustion, puis au moins une étape de chloration en présence d'un gaz de  
35 chloration puis au moins une étape de calcination en présence d'un gaz de calcination.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une étape de strippage des hydrocarbures réalisée avant l'étape de combustion.
- 5 8. Procédé catalytique choisi dans le groupe formé par les réformage, les isomérisation de paraffines et les déshydrogénations de paraffines effectué dans plusieurs zones réactionnelles en série, superposées ou côte à côte, la charge et le catalyseur circulant successivement à travers chaque zone  
10 réactionnelle de haut en bas, le catalyseur soutiré en bas de la dernière zone réactionnelle traversée par la charge étant ensuite traité selon le procédé de la revendication 1, puis étant soutiré du haut de ladite spire et envoyé dans la première réactionnelle traversée par ladite charge.
9. Installation comprenant :
- 15 ■ au moins un élévateur hélicoïdal vibrant, comportant au moins une spire, une rampe hélicoïdale de forme sensiblement circulaire, au moins une conduite d'introduction du catalyseur et au moins une conduite de sortie du catalyseur, cet élévateur hélicoïdal étant disposé sur une table vibrante,
- 20 ■ au moins une zone de combustion dans laquelle est disposée au moins une spire de l'élévateur hélicoïdal vibrant comprenant au moins une conduite d'introduction des gaz et au moins une conduite de sortie des gaz,
- 25 ■ au moins une zone de chloration dans laquelle est disposée au moins une spire de l'élévateur hélicoïdal vibrant comprenant au moins une conduite d'introduction des gaz et au moins une conduite de sortie des gaz.
10. Installation selon la revendication 9 comprenant au moins une zone de calcination située au-dessus des zones de combustion et de chloration dans  
30 laquelle est disposée au moins une spire de l'élévateur hélicoïdal vibrant comprenant au moins une conduite d'introduction des gaz et au moins une conduite de sortie des gaz.
- 35 11. Installation selon la revendication 9 ou 10 dans laquelle les zones de combustion et de chloration sont confondues.

FIG.1



2/3

FIG.2

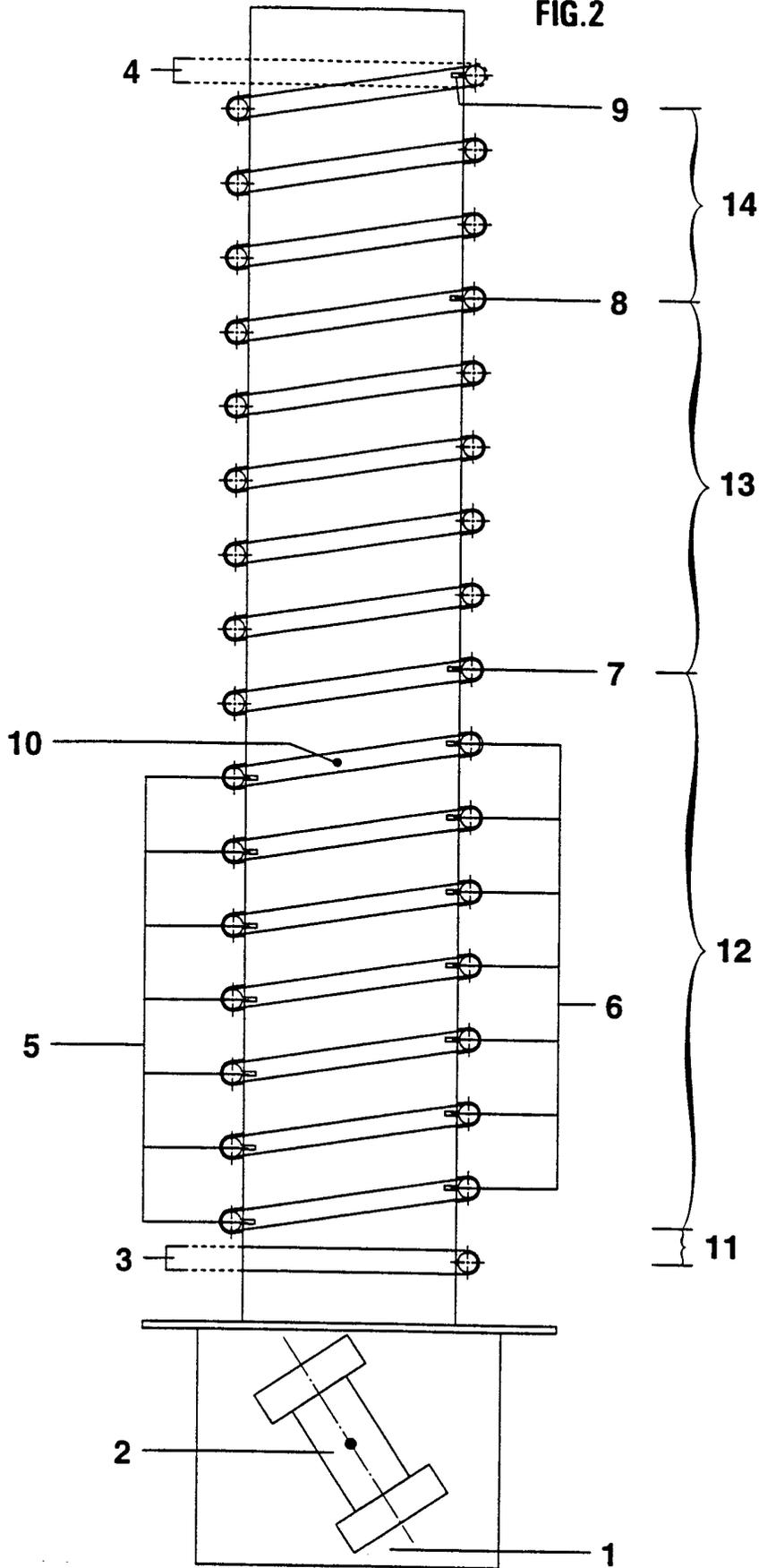
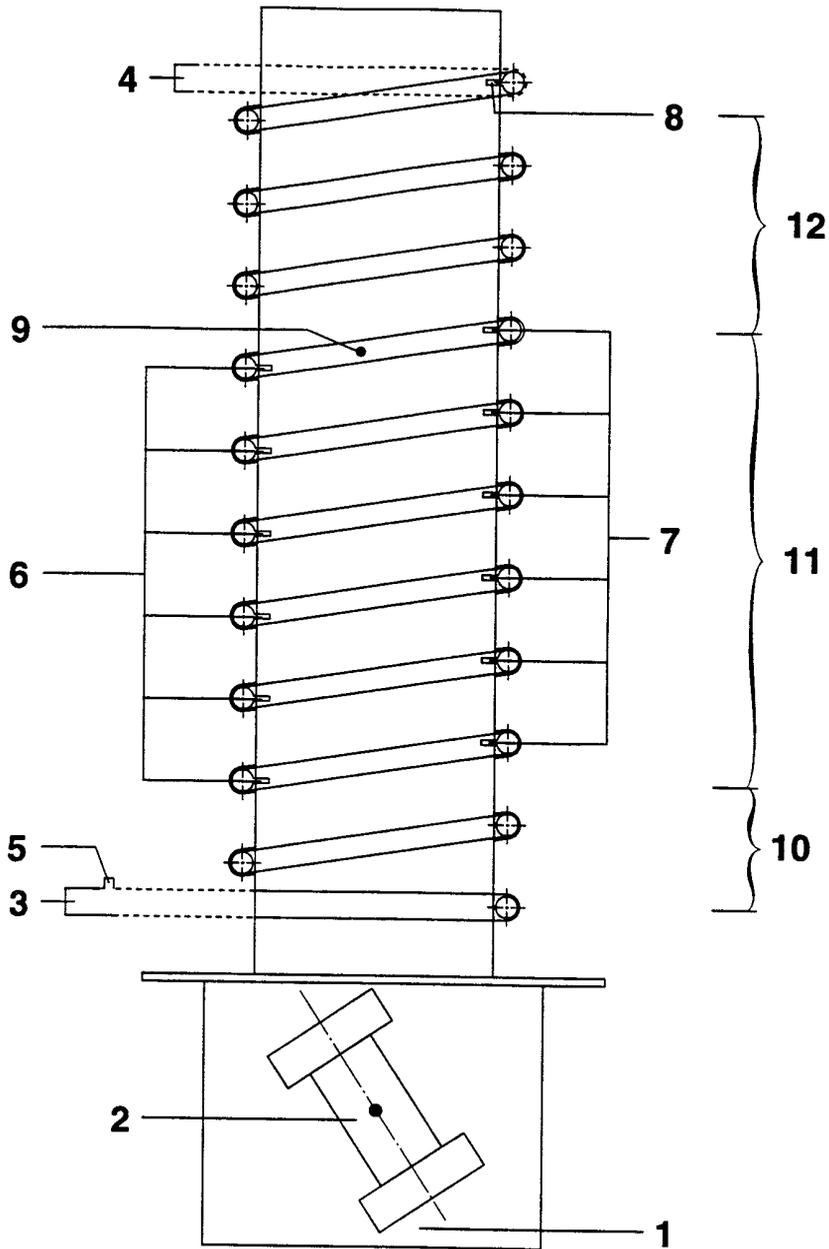


FIG.3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00372

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 B01J20/34 B01J23/90 B01J8/16 B01J8/40

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)

IPC 6 B01J

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 701 861 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 2 September 1994 & EP 0 612 261 (D) see the whole document see page 5, line 14 - page 6, line 10; figures 1-3 see page 2, line 1-4 ---	1-11
X	FR 2 634 187 A (GRADIENT RECH ROYALLIEU) 19 January 1990 cited in the application see the whole document see page 4, line 29-32 see page 5, line 18 - page 7, line 15 -----	1-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 July 1998

Date of mailing of the international search report

27/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dack, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00372

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2701861 A	02-09-1994	CA 2116503 A EP 0612561 A JP 7000799 A US 5508243 A US 5592748 A	27-08-1994 31-08-1994 06-01-1995 16-04-1996 14-01-1997
FR 2634187 A	19-01-1990	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. .de Internationale No

PCT/FR 98/00372

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 B01J20/34 B01J23/90 B01J8/16 B01J8/40		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B01J		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 701 861 A (EURECAT EUROP RETRAIT CATALYS) 2 septembre 1994 & EP 0 612 261 (D) voir le document en entier voir page 5, ligne 14 - page 6, ligne 10; figures 1-3 voir page 2, ligne 1-4 ---	1-11
X	FR 2 634 187 A (GRADIENT RECH ROYALLIEU) 19 janvier 1990 cité dans la demande voir le document en entier voir page 4, ligne 29-32 voir page 5, ligne 18 - page 7, ligne 15 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  17 juillet 1998		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  27/07/1998
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Dack, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De ... de Internationale No

PCT/FR 98/00372

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2701861 A	02-09-1994	CA 2116503 A	27-08-1994
		EP 0612561 A	31-08-1994
		JP 7000799 A	06-01-1995
		US 5508243 A	16-04-1996
		US 5592748 A	14-01-1997
-----			
FR 2634187 A	19-01-1990	AUCUN	
-----			