

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 051 682

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

16 54862

⑤① Int Cl⁸ : **B 01 J 8/04** (2017.01), **B 01 D 15/22**, **C 11 B 3/10**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.05.16.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.17 Bulletin 17/48.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public — FR.

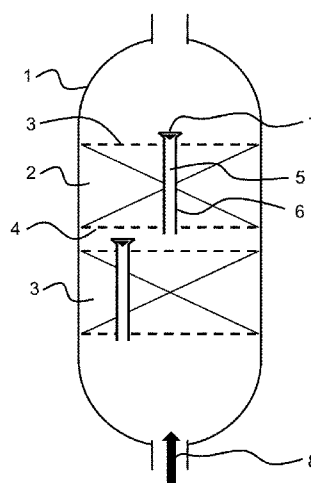
⑦② Inventeur(s) : AUGIER FREDERIC et BAZER-BACHI
FREDERIC.

⑦③ Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public.

⑦④ Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤④ DISPOSITIF ANTI-COLMATANT POUR LA CIRCULATION ASCENDANTE D'UN FLUIDE.

⑤⑦ L'invention concerne un dispositif pour la circulation
ascendante d'un fluide monophasique comprenant au
moins deux lits de particules solides et au moins un moyen
de dérivation d'une partie dudit fluide ainsi que son utilisá-
tion.



FR 3 051 682 - A1



DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne le domaine des dispositifs permettant l'écoulement ascendant de fluides monophasiques à travers un lit de particules solides.

5 L'invention est particulièrement adaptée aux dispositifs dans lesquels les lits de particules solides ont tendance à se colmater, entraînant des pressions différentielles à travers les lits pouvant devenir rédhibitoires.

ART ANTÉRIEUR

10 Dans le cadre du prétraitement des huiles végétales, des solutions de type prétraitement sur lit fixe peuvent être utilisées afin de diminuer la teneur en espèces dangereuses pour les catalyseurs d'hydrotraitement situés en aval, comme par exemple les phospholipides (US2011138680A). La durée d'utilisation du lit étant limitée par son colmatage, il est nécessaire d'opérer une série de lits en permutation (« swing » selon la terminologie Anglo-Saxonne), afin de remplacer le catalyseur d'un lit tandis que l'on poursuit le prétraitement avec un autre lit.

15 Dans ces réacteurs de prétraitement, l'hydrodynamique est caractérisée par un mouvement descendant (ou « downflow » selon la terminologie anglo-saxonne) monophasique liquide de l'huile, jusqu'au moment où la pression différentielle à travers le lit, c'est-à-dire la différence entre la pression à l'entrée et à la sortie du lit, devient trop importante du fait du colmatage d'une fraction du lit, nécessitant la permutation
20 vers un réacteur installé en parallèle. Bien que non nécessairement citée dans les brevets traitant du prétraitement des huiles végétales, la mise en œuvre de réacteurs en permutation est la règle générale à l'échelle industrielle.

Le colmatage peut être retardé en captant les espèces entraînant la formation d'un dépôt sur les lits catalytiques ou les lits d'adsorbants. Le document FR 3 014 899 enseigne
25 l'enchainement de deux étapes d'adsorption sur des adsorbants particuliers afin de capter en particulier les espèces insolubles colmatantes. Cependant, une fois le lit colmaté, il est nécessaire d'arrêter l'opération afin de nettoyer l'adsorbant, alors qu'une portion non négligeable d'adsorbant est encore exempte de dépôt.

En effet, ce colmatage n'est pas homogène sur toute la hauteur du lit fixe : il est probable que la partie amont du lit, dans le sens de l'écoulement, soit plus colmatée que la partie aval. La durée de vie du lit fixe pourrait donc être augmentée s'il était possible technologiquement de mieux utiliser toute la hauteur du lit.

- 5 Le brevet US 3,607,000 présente deux solutions de dérivation (« by-pass » selon la terminologie anglo-saxonne) du fluide, soit d'une fraction d'un lit fixe, soit de la totalité du lit catalytique, avec différentes longueurs de tubes de dérivation. Les tubes de dérivation sont munis de disques de rupture en entrée, éventuellement tarés avec différentes pressions de rupture, ou bien, dans le cas de la dérivation de la totalité du lit,
10 d'une vanne extérieure. Cependant, le système proposé n'est utilisable qu'avec un écoulement descendant.

Le brevet américain US 5,939,031 décrit un réacteur à lit fixe dans lequel le gaz et le liquide s'écoulent à contre-courant. Le réacteur comporte un lit de catalyseur surmonté d'un plateau de distribution du liquide qui s'écoule de manière descendante ainsi qu'un
15 dispositif de dérivation de ce lit pour permettre de dévier une portion dudit liquide. Le dispositif de dérivation est muni de moyens de régulation pour réguler la quantité de liquide dévié par ce dispositif. Les moyens de régulations du dispositif de dérivation sont mis en œuvre en fonction du niveau de liquide dans le plateau de distribution lorsque le lit est colmaté et l'écoulement du liquide est réalisé par effet siphon entre un niveau
20 haut de liquide déclenchant ledit effet et un niveau bas de liquide mettant fin à cet effet siphon, ce qui permet ainsi de réguler la quantité de liquide dévié. Tant que le lit n'est pas colmaté, même si la différence de pression augmente, le dispositif de dérivation ne se déclenche pas. Cette mise en œuvre a tendance à générer des variations importantes du débit d'écoulement et/ou de la pression à travers le lit de particules solides. Ces
25 variations peuvent générer des instabilités, plus ou moins périodiques, ou des arrêts ponctuels de l'écoulement du fluide à travers le lit.

Le brevet US 7,521,027 présente un moyen dérivation au travers duquel le flux augmente mécaniquement progressivement du fait d'une section en sortie dudit moyen corrélée à la perte de charge dans le lit catalytique, l'augmentation de débit étant
30 réalisée par le biais d'une pièce mécanique poussée par le fluide, ladite pièce étant maintenue en place par un moyen de rappel. Du fluide traverse le moyen de dérivation à

partir d'un certain seuil et son débit augmente progressivement par une régulation continue du moyen de dérivation. Ce document adresse principalement les écoulements descendants, avec une sortie du moyen de dérivation complexe comprenant un conduit formant un demi-tour. Ce texte n'adresse pas le problème du colmatage du moyen de
5 dérivation.

Lors de la mise en œuvre d'un écoulement descendant, un risque existe que les éléments colmatant mis en circulation avec le fluide encrassent les conduits de dérivation, même si aucun fluide ne circule à travers ces éléments, simplement en tombant gravitairement dans lesdits conduits. Or il est tout à fait possible que les moyens de dérivation ne
10 fonctionnent pas comme prévu du fait de cet encrassement, en ne dérivant pas la portion de fluide nécessaire alors que la pression différentielle devant déclencher ce moyen est atteinte.

OBJET ET INTÉRÊT DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un dispositif pour la circulation ascendante d'un fluide
15 monophasique comprenant

- au moins deux lits de particules solides maintenus sur leur surface inférieure par un moyen de distribution dudit fluide et sur leur surface supérieure par un moyen de maintien desdites particules,
- chaque lit comprenant au moins un moyen de dérivation d'une partie dudit fluide,
20 fixé audit moyen de distribution et audit moyen de maintien,

ledit moyen de dérivation comprenant un conduit dont l'extrémité inférieure débouche en dessous de la surface inférieure dudit moyen de distribution et dont l'extrémité supérieure débouche au-dessus dudit moyen de maintien,

ledit conduit comprenant un moyen de restriction du passage du fluide actionné par la
25 pression différentielle à travers ledit lit.

Un avantage du dispositif selon l'invention par rapport à un dispositif dans lequel l'écoulement est descendant est un gain de compacité par la simplification du moyen de dérivation. Dans le cas particulier où le dispositif selon l'invention est fixé à des grilles de support du lit fixe, l'ensemble obtenu présente une forte compacité et une excellente

tenue mécanique. Enfin, un autre avantage du dispositif selon l'invention est sa mise en œuvre possible dans un réacteur existant comprenant au moins deux lits, sans qu'il soit nécessaire de modifier les éléments internes déjà présents tels que grilles ou support de catalyseur.

5 DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Le dispositif selon l'invention comprend au moins deux lits de particules solides dans une même enceinte. Le nombre de lits peut être ajusté en fonction de la nature du colmatage. Ainsi, si le colmatage a tendance à se produire en entrée du lit sur une faible épaisseur, on peut multiplier le nombre de lits, les lits étant successivement dérivés
10 grâce au dispositif selon l'invention au fur et à mesure qu'ils se colmatent. On aboutit ainsi à l'utilisation de la totalité des particules solides contenues dans le dispositif, augmentant considérablement la durée d'utilisation du dispositif par rapport à un lit fixe qui ne comporterait pas de moyens de dérivation comme le dispositif selon l'invention.

Le dispositif selon l'invention est adapté à la circulation ascendante d'un fluide
15 monophasique, particulièrement d'un fluide monophasique colmatant.

Par fluide monophasique colmatant, on entend un fluide dont la circulation dans un lit de particules conduit à la formation d'un dépôt dans ledit lit, ce dépôt entravant la circulation dudit fluide. Ce dépôt peut se former tant sur les grains de catalyseur qu'entre ces grains. La formation progressive du dépôt dans le lit, ou colmatage du lit,
20 conduit à une augmentation de la pression différentielle à travers ledit lit, c'est-à-dire à une augmentation de la différence entre la pression mesurée à l'entrée et à la sortie dudit lit dans le sens de circulation du fluide. Cette formation progressive d'un dépôt peut également entraîner une dégradation des performances dudit lit, imposant, par exemple, soit de modifier les températures d'opération, soit les vitesses de circulation de
25 fluides pour maintenir une activité de réaction ou de séparation donnée. Ledit fluide monophasique est avantageusement un liquide, et très avantageusement une huile comprenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters.

L'écoulement ascendant présente plusieurs avantages. Il est par exemple possible d'imposer une brusque variation ponctuelle de débit de manière à favoriser un
30 décolmatage du lit. La brusque variation de débit a pour effet de « détasser » le lit, c'est-

à-dire d'augmenter ponctuellement son taux de vide, et de briser le dépôt en cours de formation. Ce décolmatage permet de retarder la mise en œuvre d'une dérivation du lit, à condition que le moyen de dérivation ne soit pas activé lors de la brusque variation de débit. Pour mettre en œuvre le décolmatage par à-coup de pression, un petit espace sera
5 avantageusement aménagé entre la surface supérieure du lit et le moyen de maintien des particules, avantageusement une plaque perforée ou une grille, ledit moyen étant placé au-dessus de la surface supérieure dudit lit. L'aménagement de ce petit espace induit un gain en compacité un peu moins important au bénéfice d'une plus grande durée d'opération du lit catalytique. Il y a donc une synergie intéressante par couplage
10 de la technologie de by-pass et des techniques opératoires de détassement du solide.

Un avantage de la circulation ascendante est que le moyen de dérivation ne peut être encrassé par des éléments colmatant circulant éventuellement avec le fluide lorsque ledit moyen n'est pas actionné. En effet, tout élément entrant éventuellement dans ledit moyen en ressortirait par effet gravitaire.

15 Le dispositif selon l'invention étant utilisé pour la circulation ascendante d'un fluide monophasique, il est essentiel que la partie supérieure du moyen de dérivation débouche au moins au niveau de la surface supérieure du lit de particules de manière à ce que la zone de sortie dudit moyen ne puisse être colmatée par les particules dudit lit.

Ainsi, l'association du dispositif selon l'invention et d'un mode de circulation ascendante
20 évite que le moyen de dérivation ne soit détérioré, encrassé, ou voit son fonctionnement dégradé par le dépôt et/ou l'accumulation de débris (fines de particules, cristaux, bris de métal, intermédiaires ou sous-produits de réaction chimique...) dans le moyen de dérivation, et en particulier entravant le fonctionnement du moyen de restriction.

Ledit moyen de restriction du passage peut avantageusement être un moyen de type
25 mécanique. Ce moyen peut également incorporer des composantes de commande, par exemple des composantes de commande électrique, et permettant une commande à l'extérieur du dispositif de l'invention. Ce moyen peut comporter, en outre, des composantes de mesure du débit du fluide et être intégré dans une boucle de régulation.

Ce moyen peut ainsi comporter n'importe quelle composante de commande et/ou de
30 régulation connue de l'homme du métier.

Ledit moyen de restriction est actionné par la pression différentielle à travers ledit lit, laquelle est également appelée perte de charge. La perte de charge est induite par la circulation du fluide à travers le lit de particules solide. Elle augmente progressivement alors que des dépôts se forment dans ledit lit de particule. Le moyen de restriction peut
5 soit ouvrir progressivement le passage dans ledit moyen de dérivation dès le début de l'augmentation de la perte de charge à travers le lit, soit n'être actionné qu'à partir d'une certaine valeur de cette perte de charge, dite valeur seuil. Le mode de fonctionnement, ainsi que –le cas échéant– cette valeur seuil, sont déterminés par l'Homme du métier en fonction des contraintes mécaniques et de fonctionnement du procédé dans lequel le
10 dispositif selon l'invention est mis en œuvre, telles que hauteur des lits fixes, vitesse de colmatage, puissance des organes de mise en circulation du fluide (pompes, compresseurs), résistance mécanique.

Selon un mode de réalisation préférée, ledit moyen de restriction comporte :

- 15 - une portion tubulaire évasée dont l'orifice ayant la plus petite section est orientée vers l'amont du conduit du moyen de dérivation,
- une pièce mobile, montée dans ladite portion tubulaire évasée de manière à autoriser un déplacement entre une position de fermeture et une position d'ouverture maximale, le positionnement de la pièce mobile étant fonction du débit de fluide dans ladite portion tubulaire évasée, et
- 20 - un moyen de rappel agissant sur la pièce mobile pour la déplacer vers la position de fermeture dans laquelle la pièce mobile obstrue l'orifice de la portion tubulaire évasée ayant la plus petite section.

Le terme « amont » est défini par rapport au sens de circulation du fluide.

De préférence, le moyen de rappel agit par la force de gravité de la pièce mobile.

25 Ainsi, dans ce cas, la pièce mobile présente, en outre, de par son propre poids et du fait du positionnement de la portion évasée, la fonction du moyen de rappel.

Le moyen de rappel peut également comporter, ou être essentiellement constitué par, un ressort.

Afin d'optimiser l'étanchéité du moyen de restriction en position de fermeture, la portion tubulaire évasée et la pièce mobile peuvent prendre toute forme permettant à la pièce mobile en position de fermeture de coopérer avec la portion tubulaire évasée pour réaliser cette étanchéité. De préférence, la portion tubulaire évasée présente la forme d'un tronc de cône et la pièce mobile présente la forme d'une bille ou d'un tronc de cône.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le moyen de restriction comporte :

- au moins une plaque montée mobile autour d'un axe sur l'extrémité supérieure du conduit du moyen de dérivation de manière à autoriser un déplacement entre une position de fermeture et une position d'ouverture maximale, le positionnement de ladite plaque étant fonction du débit de fluide dans le moyen de dérivation, et
- un moyen de rappel agissant sur la ou les plaque(s) pour la déplacer vers la position de fermeture lors de laquelle la ou les plaque(s) obstrue(nt) l'extrémité du conduit.

Dans cet autre mode de réalisation, le moyen de rappel peut comporter, de préférence, une tige dans le prolongement de la plaque et une masse localisée à l'extrémité libre de la tige et agissant comme un contrepoids par rapport à l'axe de mobilité de la plaque.

Ledit moyen de maintien des particules est disposé au-dessus de la surface supérieure dudit lit de particules pour empêcher l'expansion du lit catalytique sous l'effet de la vitesse ascendante du fluide. Ledit moyen de maintien est perméable au fluide et imperméable aux particules. Ledit moyen de dérivation est fixé d'une part audit moyen de distribution, et d'autre part audit moyen de maintien. Ce mode de fixation permet d'assurer une excellente tenue mécanique dudit moyen de dérivation avec une très bonne compacité, les extrémités du moyen de dérivation affleurant au niveau des surfaces des moyens de distribution. Ledit moyen de maintien est avantageusement une plaque perforée ou une grille.

Dans un mode de réalisation préféré, le dispositif selon l'invention comprend au moins deux moyens de dérivation par lit. Dans cet arrangement, les moyens de restriction du passage desdits moyens de dérivation peuvent avantageusement être actionnés par des pressions différentielles à travers ledit lit différentes. Ainsi, les moyens de dérivation sont actionnés indépendamment pour des valeurs de pression différentielle différentes,

permettant graduellement de dériver des quantités de plus en plus importantes de fluide au fur et à mesure que le lit se colmate.

Ledit moyen de dérivation permet de faire en sorte qu'une fraction du fluide ne traverse pas le lit de particule solide. Ledit moyen de dérivation comporte une section qui occupe
5 entre 0,5 et 20% de la section dudit dispositif, avantageusement entre 1 et 10% de la section dudit dispositif, ladite section étant mesurée perpendiculairement au sens d'écoulement du fluide. Il est en effet important que la présence dudit moyen perturbe aussi peu que possible l'écoulement général du fluide à travers le lit.

L'invention concerne également l'utilisation du dispositif selon l'invention pour le
10 prétraitement des huiles brutes ou semi raffinées.

La charge traitée dans le dispositif utilisé selon l'invention est une huile contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters.

Ladite huile comprend des espèces insolubles colmatantes particulièrement néfastes à l'activité et la durée de vie des catalyseurs de conversion des huiles. Ces espèces peuvent
15 être séparées à l'aide d'adsorbant, dont l'activité diminue rapidement du fait du colmatage par lesdites espèces. L'utilisation du dispositif selon l'invention pour le traitement d'une huile contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters permet donc d'utiliser au mieux l'adsorbant contenu dans ledit dispositif.

Ladite huile est avantageusement choisie parmi les huiles de palme, de soja, de
20 palmiste, de coprah, de babassu, de colza, de cameline, de tournesol, de maïs, de coton, les huiles d'arachide, de Jatropha curcas, de ricin, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation ou encore provenant d'algues ou d'organismes aquatiques ou parmi les huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation, telles que
25 par exemple, les "standolies" d'huile de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées, ainsi que parmi les graisses animales et de préférence parmi le lard et les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issues des industries de la restauration.

La densité à 15°C de cette huile est avantageusement comprise entre 850 et 970 kg/m³ et sa viscosité cinématique à 40°C entre 20 et 400 mm²/s, et de préférence entre 30 et 50 mm²/s.

5 Ladite huile comporte généralement différentes impuretés et notamment des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre ou le phosphore. Les teneurs en azote et en soufre dans la charge traitée dans le dispositif utilisé selon l'invention sont généralement comprises entre 1 ppm et 100 ppm poids environ et de préférence inférieures à 100 ppm, selon leur nature. Elles peuvent atteindre jusqu'à 1% poids sur des charges particulières.

10 Conformément à l'invention, ledit dispositif, alimenté par ladite huile et produisant une huile prétraitée, comprend au moins deux lits fixes de particules solides, lesdites particules étant au moins un adsorbant choisi parmi les oxydes réfractaires poreux, les argiles, les zéolithes, les charbons actifs, le carbure de silicium, pris seul ou en mélange, éventuellement imprégné d'un ou plusieurs phosphates d'alcalino-terreux.

15 De préférence, ledit adsorbant présente, une fois mis en forme, une surface externe supérieure à $4 \pi d^2/4$, d étant le plus grand diamètre caractéristique de la section dudit adsorbant, d variant avantageusement entre 1 et 35 mm.

De préférence, ledit adsorbant est dépourvu de métaux catalytiques choisis dans les groupes 6 et 8 à 12.

20 Ledit oxyde réfractaire poreux est avantageusement choisi parmi les oxydes réfractaires poreux connus de l'Homme du métier, et de manière préférée parmi l'alumine, éventuellement activée, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium et la silice alumine, et de manière très préférée est une alumine macroporeuse.

Ledit oxyde réfractaire poreux est avantageusement choisis parmi les oxydes réfractaires poreux présentant une macroporosité.

25 Ledit oxyde réfractaire poreux présente avantageusement un volume macroporeux, mesuré par intrusion au mercure, c'est à dire un volume compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å, supérieur à 0,1 ml/g, et de manière préférée, compris entre 0,125 et 0,4 ml/g.

Ledit oxyde réfractaire poreux présente avantageusement un volume poreux total supérieur à 0,60 ml/g, et de préférence compris entre 0,625 et 1,5 ml/g et une surface spécifique exprimée en SBET avantageusement comprise entre 30 m²/g et 320 m²/g.

5 Les alcalino-terreux sont les éléments choisis parmi le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le radium, de préférence choisis parmi le magnésium, le calcium et le strontium et de manière préférée parmi le magnésium et le calcium.

Lorsqu'il est imprégné, ledit adsorbant est avantageusement imprégné d'un ou plusieurs phosphates d'alcalino-terreux à hauteur de 0,2% à 40% poids, de préférence de 0,2 à 30% poids, de manière préférée de 0,2 à 20% poids, de manière très préférée de 0,2 à 10%
10 poids et de manière encore plus préférée, de 0,5% à 5% poids par rapport à la masse totale dudit adsorbant.

De préférence, le ou les phosphates d'alcalino-terreux sont imprégnés de toutes les manières connues par l'homme du métier, soit par immersion ou à sec et de manière préférée le ou les phosphates d'alcalino-terreux sont imprégnés à sec sur le support.

15 De manière préférée, le ou les phosphates d'alcalino-terreux se forment à la surface dudit support dudit adsorbant par l'imprégnation d'une solution contenant les phosphates et les cations alcalino-terreux ou par deux imprégnations successives, dans un premier temps, d'une solution contenant les phosphates et dans un deuxième temps d'une solution contenant les cations alcalino-terreux. L'ordre d'imprégnation desdites
20 solutions est indifférent. De manière préférée la solution contenant les phosphates est imprégnée en premier. La ou les imprégnations sont avantageusement réalisées par immersion ou à sec et de manière préférée, à sec. Après chaque imprégnation, ledit support dudit adsorbant dudit deuxième réacteur imprégné obtenu est séché à une température comprise entre 90 et 120°C pendant 4 à 12h puis calciné sous air à une
25 température comprise entre 450 et 550°C pendant 2 à 6 h.

De préférence, ledit adsorbant est mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions.

De manière préférée, ledit adsorbant est utilisé sous la forme d'un empilement de particules élémentaires dissociées ou sous la forme d'un ou plusieurs monolithes multicanaux installés en série ou en parallèle.

- 5 Dans le cas où ledit adsorbant se présente sous la forme d'un empilement de particules élémentaires dissociées, ledit adsorbant se présente sous la forme de billes, de cylindres multilobés, de préférence avec un nombre de lobes compris entre 2 et 5 ou sous forme d'anneaux, de cylindres creux, d'anneaux creux, d'anneaux de Raschig, de cylindres creux dentelés, de cylindres creux crénelés, de roues de charrettes, de selles de Blend ou de cylindres à multiples trous, seuls ou en mélange.
- 10 Les lits fixes dudit dispositif peuvent comprendre des adsorbants présentant un ou plusieurs types de mise en forme. Selon un mode de réalisation préféré, seul le premier lit fixe dudit dispositif comprend des adsorbants présentant un ou plusieurs types de mise en forme, premier s'entendant comme le premier rencontré par le fluide.

- 15 De préférence, le taux de remplissage dudit lit fixe, égal au ratio du volume rempli par ledit adsorbant sur le volume total dudit lit, est inférieur ou égal à 64%, de préférence compris entre 20% et 64%, et de manière très préférée comprise entre 20% et 60%. Le taux de remplissage est ajusté par la méthode de chargement dudit adsorbant et/ou les caractéristiques géométriques dudit adsorbant.

- 20 Ledit adsorbant peut avantageusement être utilisé seul ou en mélange. Il est particulièrement avantageux de superposer des adsorbants différents dans au moins deux lits fixes différents de hauteur variable, les adsorbants ayant le plus fort taux de vide étant de préférence utilisés dans le ou les premiers lits fixes, en entrée dudit dispositif.

- 25 Conformément à l'invention, ledit dispositif est opéré à une température comprise entre 50°C et 320°C, de préférence comprise entre 50 et 250°C, à une pression comprise entre 0,1 et 7 MPa, de préférence comprise entre 0,3 et 1 MPa et avec un temps de séjour de ladite huile sur chacun desdits lits fixes compris entre 0,1 et 1,8 heures et de préférence compris entre 0,1 et 0,9 heures.

Selon une utilisation préférée du dispositif selon l'invention, au moins deux dispositifs sont utilisés en parallèle, et avantageusement permutables. Ainsi, il est possible nettoyer ou remplacer les lits fixes d'un des dispositifs à des fins de nettoyage lorsque le ou les adsorbants constituant ces lits fixes sont saturés en impuretés solides. Les options

5 pour la phase de nettoyage du lit fixe saturé sont connues de l'Homme du métier et présentées par exemple dans le document FR 3 014 899.

Lors de l'utilisation de plusieurs dispositifs selon l'invention permutables, la permutation est avantageusement réalisée lorsque la teneur en phosphore dans l'huile prétraitée est supérieure à 2 ppm.

- 10 Le dispositif selon l'invention peut avantageusement être utilisé pour le raffinage des huiles et corps gras alimentaires.

De préférence, le dispositif selon l'invention est utilisé en amont de tout procédé ou toute étape permettant le traitement desdites huiles en vue d'obtenir des bases gazoles et kérosènes incorporables au pool carburant. Dans un mode de réalisation préféré, ledit

15 dispositif selon l'invention peut être utilisé pour le prétraitement en amont d'un procédé d'hydrotraitement desdites huiles.

Dans le cas où le dispositif selon l'invention est utilisé en amont d'un procédé d'hydrotraitement, l'huile brute ou semi raffinée issue de sources renouvelables prétraitées constitue la charge du procédé d'hydrotraitement.

- 20 L'hydrotraitement d'huile brute ou semi raffinée issue de sources renouvelables est déjà bien connu et est décrit dans de nombreux brevets. A titre d'exemple, le procédé d'hydrotraitement puis la séparation gaz/liquide suivie d'une éventuelle étape d'hydroisomérisation peut être mise en œuvre comme décrit dans le brevet FR 2 910 483, FR 2 950 895, FR 2 932 811, FR 2 932 812 ou EP 2 403 925.

- 25 Selon une variante préférée, on utilisera dans le procédé d'hydrotraitement, les catalyseurs tels que décrits dans la demande de brevet FR 2 943 071 décrivant des catalyseurs ayant une forte sélectivité pour les réactions d'hydrodésoxygénation.

Selon une autre variante préférée, on utilisera dans le procédé d'hydrotraitement, les catalyseurs tels que décrit dans la demande de brevet EP 2 210 663 décrivant des

catalyseurs supportés ou massiques comprenant une phase active constituée d'un élément sulfuré du groupe VIB, l'élément du groupe VIB étant le molybdène.

Dans un mode de réalisation préféré, ledit dispositif selon l'invention peut être utilisé en amont d'un procédé de transestérification desdites huiles de manière à produire des esters alkyliques.

Les huiles sont habituellement traitées selon un mode d'écoulement descendant (downflow selon la terminologie anglo-saxonne). Ces huiles ont de fortes tendances colmatantes en particulier du fait de la présence de phospholipides. L'utilisation d'un écoulement ascendant et du dispositif selon l'invention, qui ne sera pas colmaté par la présence de composés lourds ou d'impuretés visqueuses du fait de sa configuration pour le traitement des huiles sera donc particulièrement avantageuse en permettant une amélioration sensible de la durée d'utilisation dudit dispositif par rapport aux solutions de l'art antérieur.

DESCRIPTION DES FIGURES

La Fig.1 présente une vue schématique générale d'un arrangement particulier du dispositif selon l'invention. Un fluide monophasique 8 s'écoule de manière ascendante à travers le dispositif 1. Ledit dispositif comprend deux lits de particules solides 2 et 3. Par soucis de clarté, seuls les éléments du lit 2 sont numérotés.

Les lits sont maintenus sur leur surface inférieure par un moyen de distribution 4 et par un moyen de maintien desdites particules 3. Chaque lit comprend un moyen de dérivation 5 comprenant un conduit 6 et un moyen de restriction du passage 7 actionné par la pression différentielle à travers le lit.

La Fig.2 présente un arrangement particulier du dispositif selon l'invention dans lequel ledit moyen de dérivation est disposé en périphérie dudit lit de particules. La numérotation est identique à celle de la figure 1.

EXEMPLES

L'exemple illustre une utilisation du dispositif selon l'invention et selon l'art antérieur pour le traitement d'une huile contenant des triglycérides, des acides gras libres et des esters. Il est illustré par la Fig.3.

- 5 Un dispositif selon l'art antérieur comprenant un lit fixe de particules solides d'alumines imprégnées de phosphate de calcium est traversé par une charge de type huile végétale de colza, de densité 875 kg.m^{-3} et de viscosité 5 cP. La vitesse superficielle liquide à travers chacun des lits est de 7 mm.s^{-1} . Le dispositif a un diamètre intérieur de 2 m, correspondant au diamètre du lit fixe. Le lit fixe a une hauteur totale de 2 m.
- 10 La pression différentielle, également appelée perte de charge, à travers le lit fixe augmente progressivement jusqu'à atteindre 0,5 bar (0,05 MPa) en environ 45 jours. Cette perte de charge atteinte, il est nécessaire d'arrêter le dispositif afin de procéder au nettoyage ou au remplacement du lit fixe.

L'évolution temporelle de la perte de charge est représentée en trait plein sur la figure 3.

- 15 Le dispositif selon l'invention comprend deux lits catalytiques de 2 m de diamètre et 1 m de hauteur chacun. Il est traversé de manière ascendante par une la même charge huile que le dispositif selon l'art antérieur (huile végétale de colza, de densité 750 kg.m^{-3} et de viscosité 5 cP). La vitesse superficielle liquide à travers chacun des lits catalytiques est de 7 mm.s^{-1} .
- 20 Chacun des lits comprend un moyen de dérivation comprenant un tube de dérivation (by-pass) et une soupape avec ouverture progressive a été installée sur un tube de by-pass. Le diamètre du tube de by-pass est de 0,05 m. Chaque soupape est dimensionnée pour s'ouvrir progressivement à partir de 0,2 bars (0,02 MPa) de perte de charge, c'est-à-dire de pression différentielle, dans le lit catalytique.
- 25 Les deux lits catalytiques sont séparés d'une hauteur de 50 cm.

La perte de charge à travers le dispositif, mesurée entre l'entrée du premier lit et la sortie du second lit, augmente progressivement avec le temps. On observe peu après 40 jours l'ouverture progressive de la soupape du premier lit alors que la perte de charge

totale atteint environ 0,2 bar (0,02 MPa). La pression différentielle continue d'augmenter jusqu'à ce que la soupape du second lit commence également à s'ouvrir, au bout d'une centaine de jours.

- 5 La perte de charge limite de 0,5 bar (0,05 MPa) sera atteinte au bout d'environ 110 jours, permettant ainsi de retarder substantiellement l'arrêt du dispositif pour le remplacement ou le nettoyage des lits fixes, alors que la même quantité totale de particules solides a été mise en œuvre.

REVENDICATIONS

1. Dispositif pour la circulation ascendante d'un fluide monophasique comprenant
- au moins deux lits de particules solides maintenus sur leur surface inférieure par un moyen de distribution dudit fluide et sur leur surface supérieure par un moyen de maintien desdites particules,
 - chaque lit comprenant au moins un moyen de dérivation d'une partie dudit fluide, fixé audit moyen de distribution et audit moyen de maintien,

ledit moyen de dérivation comprenant un conduit dont l'extrémité inférieure débouche en dessous de la surface inférieure dudit moyen de distribution et dont l'extrémité supérieure débouche au-dessus dudit moyen de maintien,

ledit conduit comprenant un moyen de restriction du passage actionné par la pression différentielle à travers ledit lit.

2. Dispositif selon la revendication 1 comprenant au moins deux moyens de dérivation par lit, les moyens de restriction du passage desdits moyens de dérivation étant actionnés par des pressions différentielles à travers chacun desdits lits différentes.

3. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit moyen de restriction comporte :

- une portion tubulaire évasée dont l'orifice ayant la plus petite section est orientée vers l'amont du conduit du moyen de dérivation,
- une pièce mobile, montée dans ladite portion tubulaire évasée de manière à autoriser un déplacement entre une position de fermeture et une position d'ouverture maximale, le positionnement de la pièce mobile étant fonction du débit de fluide dans ladite portion tubulaire évasée, et
- un moyen de rappel agissant sur la pièce mobile pour la déplacer vers la position de fermeture dans laquelle la pièce mobile obstrue l'orifice de la portion tubulaire évasée ayant la plus petite section.

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ledit moyen de restriction comporte :
 - au moins une plaque montée mobile autour d'un axe sur l'extrémité supérieure du conduit du moyen de dérivation de manière à autoriser un déplacement entre une position de fermeture et une position d'ouverture maximale, le positionnement de ladite plaque étant fonction du débit de fluide dans le moyen de dérivation, et
 - un moyen de rappel agissant sur la ou les plaque(s) pour la déplacer vers la position de fermeture lors de laquelle la ou les plaque(s) obstrue(nt) l'extrémité du conduit.
5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel un petit espace est aménagé entre la surface supérieure du lit et le moyen de maintien des particules.
6. Utilisation du dispositif selon l'une des revendications précédentes pour le traitement d'une huile contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters dans lequel lesdites particules solides sont un adsorbant choisi parmi le groupe formé par les oxydes réfractaires poreux, les argiles, les zéolithes, les charbons actifs, le carbure de silicium et leurs mélanges, ledit dispositif étant opéré à une température comprise entre 50°C et 320°C, à une pression comprise entre 0,1 et 7 MPa et avec un temps de séjour de ladite huile sur ledit lit de particules solides compris entre 0,1 et 1,8 heures.
7. Utilisation selon la revendication 6 dans laquelle au moins deux dispositifs selon l'une des revendications 1 à 5 sont utilisés en parallèle.
8. Utilisation selon l'une des revendications 6 ou 7 dans laquelle ledit adsorbant est choisi parmi les oxydes réfractaires poreux présentant une macroporosité.
9. Utilisation selon l'une des revendications 6 à 8 dans laquelle ledit adsorbant est dépourvu de métaux catalytiques choisis dans les groupes 6 et 8 à 12.

10. Utilisation selon l'une des revendications 6 à 9 dans laquelle ledit dispositif est utilisé en amont de tout procédé ou toute étape permettant le traitement de ladite huile en vue d'obtenir des bases gazoles et kérosènes incorporables au pool carburant.

1/2

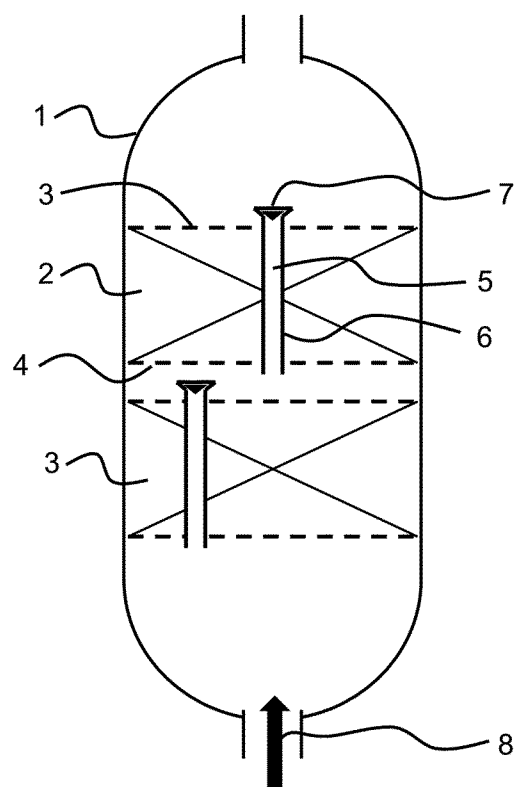


Fig. 1

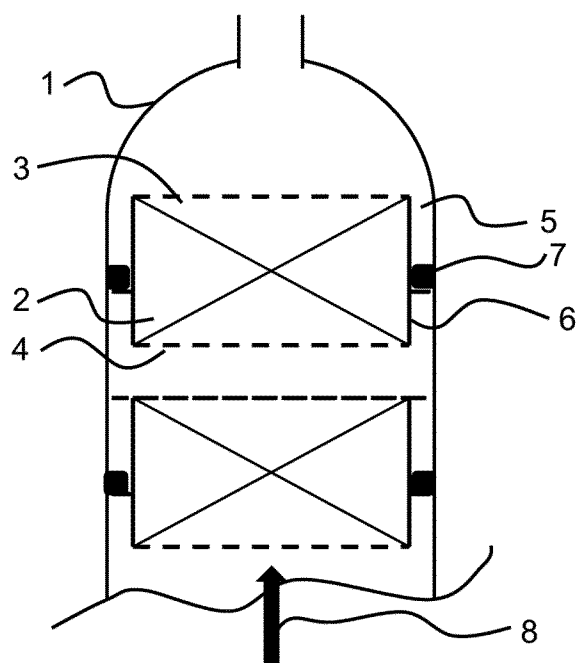


Fig. 2

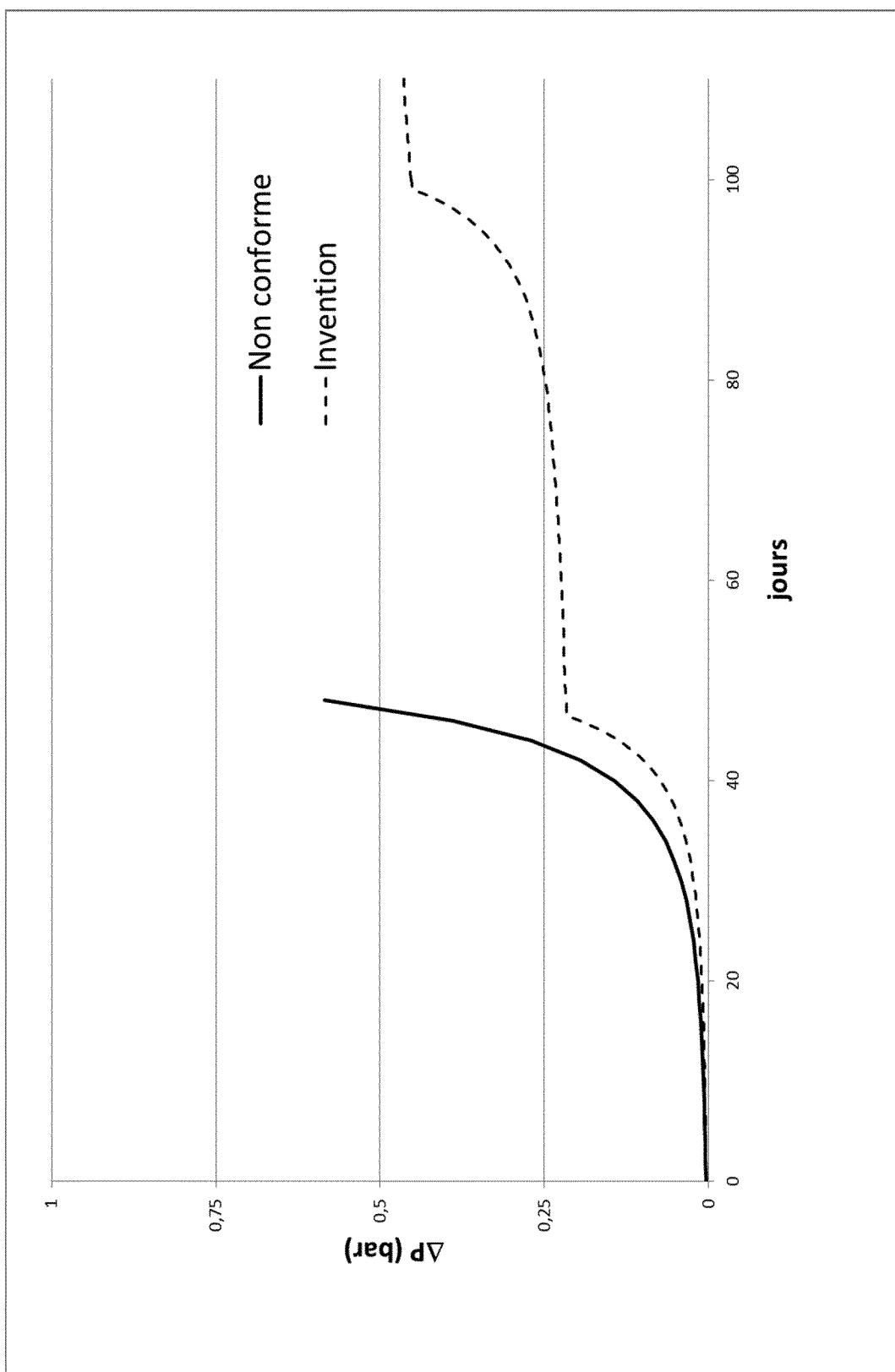


Fig.3



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 824418
FR 1654862

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D Y	FR 2 875 715 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 31 mars 2006 (2006-03-31) * abrégé * * page 1, lignes 2-11 * * page 3, ligne 25 - page 4, ligne 6 * * page 4, ligne 27 - page 6, ligne 18 * * page 7, lignes 5-9 * * page 8, lignes 12-20 * * page 11, ligne 19 - page 12, ligne 23 * * page 14, lignes 1-18; revendications; figures; exemples * -----	1-5 6-10	B01J8/04 B01D15/22 C11B3/10
X,D Y	US 5 939 031 A (ELLIS EDWARD S [US] ET AL) 17 août 1999 (1999-08-17) * abrégé * * colonne 1, lignes 10-16 * * colonne 2, ligne 39 - colonne 3, ligne 22 * * colonne 5, ligne 19 - colonne 7, ligne 25; revendications; figures * -----	1-5 6-10	
Y,D	FR 3 014 899 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 19 juin 2015 (2015-06-19) * abrégé * * page 1, ligne 31 - page 2, ligne 11 * * page 4, lignes 15-32 * * page 5, lignes 13-30 * * page 9, lignes 22-29 * * page 10, lignes 31-35 * * page 11, lignes 6-17 * * page 12, ligne 18 - page 14, ligne 19; revendications * -----	6-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C11B
A	US 4 298 589 A (LEBLANC JOSEPH R ET AL) 3 novembre 1981 (1981-11-03) * abrégé * * colonne 2, lignes 59-62 * * colonne 4, lignes 23-27; figure 1 * ----- -/-	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 février 2017		Nazario, Luis	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 824418
FR 1654862

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2014/097125 A1 (BAZER-BACHI FREDERIC [FR] ET AL) 10 avril 2014 (2014-04-10) * abrégé * * alinéa [0052]; figure 1 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche 22 février 2017		Examineur Nazario, Luis	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1654862 FA 824418**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **22-02-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2875715	A1	31-03-2006	EP 1640062 A2	29-03-2006
			FR 2875715 A1	31-03-2006
			US 2006067858 A1	30-03-2006

US 5939031	A	17-08-1999	AU 8178998 A	19-01-1999
			CA 2290553 A1	07-01-1999
			CN 1261819 A	02-08-2000
			DE 69823848 D1	17-06-2004
			DE 69823848 T2	28-04-2005
			EP 1017488 A1	12-07-2000
			JP 4150433 B2	17-09-2008
			JP 2002507150 A	05-03-2002
			RU 2188070 C2	27-08-2002
			US 5939031 A	17-08-1999
			WO 9900182 A1	07-01-1999

FR 3014899	A1	19-06-2015	AUCUN	

US 4298589	A	03-11-1981	AUCUN	

US 2014097125	A1	10-04-2014	CN 103721642 A	16-04-2014
			FR 2996465 A1	11-04-2014
			JP 2014087789 A	15-05-2014
			KR 20140046384 A	18-04-2014
			TW 201417867 A	16-05-2014
			US 2014097125 A1	10-04-2014
