

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 559 497

②1 N° d'enregistrement national :

84 02193

⑤1 Int Cl⁴ : C 10 G 69/02; C 10 J 3/54.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 février 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 33 du 16 août 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : André Deschamps, Claude Dezael et Si-
gismund Franckowiak.

⑦3 Titulaire(s) :

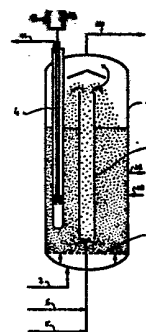
⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de conversion de résidus pétroliers lourds en hydrogène et hydrocarbures gazeux et distillables.

⑤7 L'invention concerne un procédé de conversion de résidus pétroliers lourds en hydrogène et en hydrocarbures gazeux et distillables, associant une étape d'hydropyrolyse de résidu pétrolier (à l'intérieur du tube 3) avec une étape de vapogazéification catalytique du coke formé (à l'extérieur du tube 3), caractérisé en ce que l'étape d'hydropyrolyse est effectuée en présence d'un solide supportant un catalyseur de gazéification de carbone circulant entre la zone d'hydropyrolyse et la zone de vapogazéification de coke, cette vapogazéification étant conduite en l'absence d'oxygène.

Le résidu pétrolier, l'hydrogène et la vapeur d'eau sont introduits par les conduites 5, 6 et 7 respectivement.

Les produits sont soutirés par la conduite 10. De la chaleur peut-être fournie par le tube radiant 4.



L'invention concerne un procédé intégré de production d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux et distillables à partir de résidus de distillation, de pétroles lourds, d'asphaltes provenant du désasphaltage de ces résidus ou d'huiles résiduelles de la
5 liquéfaction du charbon.

L'évolution des consommations des produits pétroliers rend nécessaire la conversion profonde des fractions lourdes en produits légers. De nombreuses techniques ont déjà été proposées à cet effet
10 mais leur application se heurte à des difficultés liées aux teneurs élevées en carbone Conradson, en asphaltènes et en métaux de telles charges.

Ainsi les procédés classiques de raffinage, de craquage et
15 d'hydrocraquage catalytiques ne sont pas applicables directement par suite de l'empoisonnement rapide des catalyseurs. Le désasphaltage des résidus permet bien de produire une huile appauvrie en asphaltènes et en composés organométalliques apte à subir les traitements catalytiques mentionnés plus haut mais la
20 rentabilité de cette filière nécessite la valorisation de l'asphalte notamment par conversion en produits plus légers. C'est

précisément le but de l'invention que de fournir un procédé perfectionné de conversion de tels résidus.

Les procédés mettant en oeuvre un simple traitement thermique tels
5 que le craquage thermique ou la cokéfaction, conviennent mal également car ils donnent un rendement faible en hydrocarbures distillables par ailleurs de mauvaise qualité et un rendement élevé en coke ou brai difficilement valorisables. Différentes solutions ont été proposées pour améliorer la qualité des produits formés et
10 réduire la formation de brai ou de coke. Une première voie consiste à effectuer un craquage thermique en phase liquide en présence d'un diluant donneur d'hydrogène à une température de 370 à 538°C et avec un temps de séjour de 0,25 à 5 heures (brevets US 2,953,513 et 4, 115,246). Une seconde voie consiste à effectuer un chauffage
15 rapide du résidu lourd à une température de 600 à 900° C, sous pression d'hydrogène supérieure à 5 bars pendant un temps inférieur à 10 secondes, suivi d'une trempe afin d'éviter les réactions de recombinaison des produits de craquage (brevets US 2,875,150 et 3,855,070). Malgré les améliorations apportées par ces innovations,
20 il se forme encore des quantités importantes de coke ou de brai pour lesquels il faut trouver une valorisation.

Il a déjà été proposé de gazéifier ces résidus ultimes, coke ou brai, par réaction avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène pour
25 fabriquer l'hydrogène nécessaire aux traitements précédents. La demanderesse, en particulier, a décrit dans le brevet US 4,405,442 un procédé de conversion d'huiles lourdes en produits légers intégrant ces différentes étapes. Bien qu'il présente de nombreux avantages par rapport aux procédés de l'art antérieur (conversion
30 complète de l'huile lourde avec un rendement élevé en hydrocarbures liquides), ce procédé a l'inconvénient d'utiliser de l'oxygène dans l'étape d'oxyvapo-gazéification du coke qui est réalisée à haute température (900 à 1500° C). Cet appoint d'oxygène, dont le rôle est d'apporter de la chaleur dans la zone de gazéification par
35 combustion d'une partie du coke, pour compenser l'endothermicité

des réactions de gazéification par la vapeur d'eau, entraîne en effet des complications technologiques et donc des investissements importants notamment pour l'unité de production d'oxygène.

5 Il est d'autre part connu depuis très longtemps que les métaux alcalins, alcalino terreux et de transition, principalement sous forme de carbonates, d'hydroxydes ou d'oxydes, catalysent les réactions de gazéification du carbone et des matières carbonées solides par la vapeur d'eau et/ou le dioxyde de carbone (voir par
10 exemple l'article de Taylor et Neville J.A.C.S. 1921, 43, pages 2055 et suivantes). L'utilisation de ces catalyseurs permet d'abaisser notablement la température à laquelle est effectuée la gazéification, par exemple entre 600 et 800° C, au lieu de 900 à 1500° C dans les procédés non catalytiques.

15 Les équilibres thermodynamiques qui s'établissent à ces températures plus basses contribuent également à rendre le processus de gazéification moins endothermique, ce qui permet d'apporter la chaleur nécessaire à la gazéification par d'autres
20 moyens que l'injection d'oxygène.

L'un des ces moyens consiste, par exemple, à mettre en oeuvre une circulation d'un solide caloporteur entre la zone de gazéification du coke et la zone d'hydropyrolyse pour transférer une partie de la
25 chaleur dégagée par les réactions exothermiques d'hydropyrolyse vers la zone de gazéification.

Un premier objet de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné, et plus économique que les procédés connus, de
30 conversion des résidus lourds en produits légers.

Un second objet de l'invention est d'accroître les rendements de conversion des résidus lourds en hydrocarbures gazeux et distillables.

35 Le procédé intégré de conversion de résidus pétroliers lourds en

hydrogène et en hydrocarbures gazeux et distillables qui permet d'atteindre les résultats exposés ci-dessus comprend :

5 a) une première étape dans laquelle le résidu pétrolier et de l'hydrogène sont simultanément mis en contact avec un catalyseur supporté de vapogazéification du carbone provenant de l'étape b) à une température de 530 à 800° C, sous une pression 15 à 100 bars, pendant un temps de 0,1 à 60 secondes pour produire des hydrocarbures gazeux et vapeur et du coke qui se dépose sur le
10 catalyseur,

b) une deuxième étape dans laquelle le catalyseur supporté renfermant le coke déposé à l'étape a) est mis en contact avec de la vapeur d'eau, en l'absence substantielle d'oxygène moléculaire,
15 à une température de 600 à 800° C, sous une pression de 15 à 100 bars et de préférence voisine de celle de l'étape a) pendant un temps suffisant pour gazéifier sous forme d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de méthane au moins 90 % du coke déposé avant de recycler ledit catalyseur à l'étape a).

20

Ce procédé est décrit plus en détail ci-après.

Les charges d'hydrocarbures lourds qui peuvent être traitées avantageusement par ce procédé sont tous les résidus pétroliers
25 ayant un Carbone Conradson supérieur à 10 % en poids et une teneur en métaux, nickel et vanadium, élevée par exemple supérieure à 50 parties par million en poids, comme les résidus de distillation atmosphérique ou sous vide de pétroles, certains pétroles bruts très lourds, les asphaltes provenant du désasphaltage au solvant de ces résidus ou pétroles, les brais, les bitumes et les huiles
30 lourdes de la liquéfaction du charbon.

La matière active des catalyseurs utilisables dans le procédé peut être choisie parmi les produits connus pour leur action catalytique vis-à-vis des réactions de gazéification du carbone ou des matières
35 carbonées solides comme les charbons et les cokes par la vapeur

d'eau ou le dioxyde de carbone. Il s'agit notamment des oxydes, hydroxydes et carbonates des métaux alcalins, alcalino terreux et de transition comme le potassium, le sodium, le lithium, le césium, le calcium, le baryum, le fer, le cobalt, le nickel et le vanadium
5 utilisés isolément ou en mélange. La où les formes actives sous lesquelles ces éléments interviennent en réalité dans le milieu réactionnel ne sont pas exactement connues. D'une manière générale on peut les introduire sous forme de substances décomposables en oxyde ou métal réduit dans les conditions opératoires du procédé,
10 par exemple les formiates, les acétates les naphthénates, les nitrates, les sulfures et les sulfates. De préférence on utilisera un oxyde ou carbonate de potassium, de sodium ou de calcium, associé à un ou plusieurs composés de métaux de transition comme le fer, le vanadium et le nickel, dans la proportion de 0,01 à 0,5
15 atome de métaux de transition par atome de métal alcalin ou alcalins terreux. En effet on a constaté, lors de la mise en oeuvre du procédé avec un catalyseur ne renfermant initialement que du potassium, du sodium ou du calcium, que l'introduction sur la masse catalytique de métaux de transition provenant, par exemple, de la
20 charge d'hydrocarbures lourds traitée entraînait, dans certaines limites, une amélioration du rendement en hydrocarbures.

Pour en faciliter la mise en oeuvre en lits fluidisés circulants, ces catalyseurs sont de préférence déposés sur des supports de
25 granulométrie comprise entre 50 et 800 micromètres, tels que l'alumine, l'oxyde de titane, le calcaire, la dolomie, une argile naturelle comme le kaolin, la montmorillonite, l'attapulгите ou bien du coke de pétrole. La surface spécifique du support est de préférence comprise entre 1 et 30 m²/g.

30 La masse catalytique peut être préparée par imprégnation du support avec une solution du ou des catalyseurs ou de leurs précurseurs ou dans certains cas par mélange à sec du support et du catalyseur (ou de son précurseur). On peut aussi opérer initialement avec le support seul et injecter progressivement le ou les catalyseurs sous
35 forme de solution aqueuse, ou encore sous forme de solution, de

suspension ou d'émulsion aqueuse dans la charge d'huile lourde.

La teneur en métaux actifs de la masse catalytique peut varier très largement selon la nature du catalyseur, la nature et la porosité du support. Elle est généralement comprise entre 1 et 50 % en poids et de préférence entre 5 et 30 % en poids.

Un mode opératoire préféré est décrit ci-après :

10 Dans la première étape appelée hydropyrolyse, le résidu pétrolier mélangé à de l'hydrogène et préchauffé à une température de 200 à 400° C est mis en contact avec la masse catalytique provenant, à une température de 600 à 800° C, de l'étape de vapogazéification du coke qui sera décrite ultérieurement. Le préchauffage de la charge, 15 la température et le débit massique de la masse catalytique sont réglés de manière à obtenir une température moyenne dans la zone d'hydropyrolyse comprise entre 530 et 800° C. Généralement on vise une température proche de la valeur inférieure de cette fourchette lorsqu'on cherche à favoriser la production d'hydrocarbures 20 liquides et une température proche de la valeur supérieure de la fourchette lorsqu'on désire favoriser la production d'hydrocarbures gazeux.

D'une manière générale, la formation de coke est d'autant plus 25 faible que la pression partielle d'hydrogène est plus élevée. Le débit d'hydrogène utilisé est généralement compris entre 200 et 3000 Nm³ par tonne de résidu pétrolier traité et de préférence entre 400 et 2000 Nm³ par tonne. La pression opératoire est d'au moins 15 bars et en général inférieure à 100 bars pour éviter un coût 30 trop élevé de l'unité. De préférence elle est comprise entre 20 et 80 bars.

Le temps de séjour des produits gazeux dans la zone d'hydropyrolyse est compris entre 0,1 et 60 secondes, de préférence entre 0,5 et 30 35 secondes.

- Le coke formé au cours de l'hydropyrolyse se dépose sur les particules de masse catalytique ce qui facilite sa séparation des hydrocarbures gazeux et vapeur provenant du craquage de la charge. Le débit de masse catalytique est réglé pour que la quantité de coke déposé ne dépasse pas 20 % en poids de la masse catalytique et soit de préférence inférieure à 15 %. Il est généralement compris entre 1 et 15 tonnes et de préférence entre 3 et 12 tonnes par tonne de résidu lourd traité. Un débit de masse catalytique suffisamment élevé permet d'assurer une bonne dispersion du résidu sur la surface du catalyseur, ce qui contribue à diminuer la formation de coke et à améliorer le contact de ce dernier avec le catalyseur, facilitant ainsi sa gazéification ultérieure. Il permet également, par effet de volant thermique, de mieux contrôler la température de réaction en portant très rapidement la charge à la température de réaction et en limitant ensuite l'échauffement des produits de craquage dû à l'exothermicité des réactions d'hydropyrolyse. Il en résulte une diminution de la formation de coke et une amélioration de la qualité des produits de craquage.
- Dans la deuxième étape appelée vapogazéification, la masse catalytique chargée en coke provenant de la zone d'hydropyrolyse est mise en contact avec de la vapeur d'eau à une température de 600 à 800° C pour transformer la majeure partie du coke en hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et méthane.
- La quantité de vapeur d'eau utilisée est généralement de 1,5 à 8 tonnes et de préférence 2 à 5 tonnes par tonne de coke injecté. La pression opératoire peut varier très largement par exemple entre 1 et 100 bars. Cependant pour faciliter la mise en circulation de la masse catalytique on a intérêt à utiliser une pression voisine de celle de l'étape d'hydropyrolyse.

Le temps de séjour de la masse catalytique dans la zone de gazéification, nécessaire pour gazéifier le coke déposé, est très variable selon les conditions opératoires et l'efficacité du

catalyseur utilisé. Généralement il est compris entre 0,5 et 10 heures.

5 Pour faciliter l'intégration des étapes d'hydropyrolyse et de vapogazéification, cette dernière étape est conduite de préférence en l'absence d'oxygène moléculaire. On entend par là que la teneur en oxygène de la vapeur d'eau introduite dans la zone de vapogazéification est généralement inférieure à 1 % en volume et de préférence inférieure à 0,1 % en volume.

10

Le processus global de vapogazéification étant endothermique il est généralement nécessaire d'apporter de la chaleur dans la zone de gazéification. Cet apport peut être effectué en surchauffant la vapeur d'eau introduite ou bien par l'intermédiaire de tubes échangeurs de chaleur immergés dans le lit fluidisé et dans lesquels on fait circuler un fluide chaud. Ces tubes sont, par exemple, des tubes radiants dans lesquels on effectue la combustion d'une partie des gaz combustibles produits dans le procédé.

20 Les deux étapes d'hydropyrolyse et de vapogazéification peuvent être effectuées dans des réacteurs séparés équipés des systèmes connus permettant de faire circuler la masse catalytique de l'un à l'autre. Cependant, un mode de réalisation préféré de l'invention, conduisant à une économie importante sur les investissements, 25 consiste à intégrer les deux étapes dans un même réacteur comportant deux zones réactionnelles entre lesquelles circule la masse catalytique. Cette configuration avantageuse est rendue possible par le fait que l'on n'utilise pas d'oxygène dans la zone de gazéification et que les réactifs et les produits présents dans 30 les deux zones sont ainsi compatibles entre eux.

Le schéma de la figure 1 présente un mode de réalisation d'un tel réacteur intégré. Il est constitué par une enceinte (1) résistante à la pression, dans laquelle une grille (2) supporte un lit 35 fluidisé de masse catalytique. Un tube (3) plongeant dans le lit

fluidisé délimite la zone d'hydropyrolyse interne de la zone de vapogazéification annulaire. La charge de résidu lourd introduite par la ligne (5) et l'hydrogène arrivant par la ligne (6), préalablement préchauffés sont injectés en mélange au bas du tube plongeant (3) qu'ils traversent de bas en haut en entraînant un flux de masse catalytique. La vapeur d'eau préchauffée arrivant par la ligne (7) est injectée sous la grille supportant le lit fluidisé et traverse préférentiellement la zone annulaire. La masse catalytique circule ainsi de bas en haut dans la zone d'hydropyrolyse ou elle se charge en coke et de haut en bas dans la zone de vapogazéification, avec un débit dépendant des vitesses linéaires des flux gazeux dans chacune des zones. A titre d'exemple, la vitesse linéaire du flux gazeux est de 1 à 50 cm/seconde dans la zone de vapogazéification et de 50 à 300 cm/s dans la zone d'hydropyrolyse.

Les produits de réaction issus des deux zones se mélangent en tête de réacteur et sont soutirés en mélange par la ligne (10).

Un appoint de chaleur est effectué dans la zone de vapogazéification par l'intermédiaire du ou des tubes radiants (4) immergés dans le lit fluidisé de masse catalytique. Pour cela on injecte de l'air par la ligne (8) et un gaz combustible par la ligne (9). Les gaz de combustion sont évacués par la ligne (11). Un soutirage et un appoint de masse catalytique peuvent être effectués respectivement par les lignes (12) et (13).

Le schéma de la figure 2 présente un exemple d'intégration de ce réacteur dans un procédé de production de distillats, de gaz combustibles et d'hydrogène à partir d'un résidu pétrolier lourd.

La charge de résidu lourd introduite par la ligne (21) est mélangée à de l'hydrogène arrivant par la ligne (22), à une huile lourde de recyclage arrivant par la ligne (23) et éventuellement à un appoint de catalyseur arrivant par la ligne (24). Le mélange préchauffé

dans le four (26) est injecté par la ligne (27) au bas de la zone d'hydropyrolyse du réacteur (28) décrit précédemment (réacteur 1 de la figure 1). De la vapeur d'eau arrivant par la ligne (25) et préchauffée dans le four (26) est injectée sous la grille du réacteur (28). Un soutirage de masse catalytique usagée peut être effectué par la ligne (29) pour éviter une accumulation trop importante de métaux tels que le nickel et le vanadium provenant de la charge de résidu lourd. Les effluents vapeurs des zones d'hydropyrolyse et de gazéification sont soutirés en mélange par la ligne (30) puis séparés, après refroidissement dans le ballon (31), en une phase liquide d'huile lourde soutirée par la ligne (32) et une phase vapeur évacuée par la ligne (36). Cette opération est réalisée par mise en contact du flux (30) avec un courant d'huile lourde de recyclage circulant dans la ligne (33) et dans l'échangeur de chaleur (35), à une température de 300 à 420° C, sous une pression voisine de celle du réacteur. L'huile lourde collectée contenant des fines de masse catalytique et de coke est recyclée par la ligne (23) comme diluant de la charge de résidu lourd.

L'effluent vapeur circulant dans la ligne (36), renfermant des hydrocarbures condensables, des hydrocarbures gazeux, méthane, éthane, propane, butane, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau, de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniac est traité dans le réacteur (37), sur un catalyseur d'hydrodésulfuration (34), constitué de composés du Co, Mo, Ni et/ou W déposés sur un support d'alumine ou de silice-alumine. La température et la pression sont généralement voisines de celles du séparateur (31). Au cours de cette étape, les hydrocarbures vapeurs subissent une certaine hydrogénation et hydrodésulfuration qui en améliore la qualité et, en même temps, le monoxyde de carbone est en grande partie transformé en hydrogène, en méthane et en dioxyde de carbone par réaction avec la vapeur d'eau.

Les produits soutirés par la ligne (38) sont alors refroidis dans

l'échangeur (56) et séparés dans le ballon (39) en une phase aqueuse renfermant de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac et du dioxyde de carbone, soutirée par la ligne (41), une phase d'hydrocarbures liquides évacuée par la ligne (40) et une phase gazeuse renfermant principalement de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane, du propane, du butane, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré soutirée par la ligne (42).

Après refroidissement dans les échangeurs (56) et (57) ce courant gazeux est lavé de manière connue dans la colonne (43) par une solution d'un agent d'absorption de l'hydrogène sulfuré et du dioxyde de carbone introduite par la ligne (44) et évacuée par la ligne (45).

L'effluent purifié est envoyé par la ligne (46) dans la zone de fractionnement (47) où l'on sépare, par des techniques connues comme la cryogénie ou l'adsorption par tamis moléculaires un flux riche en hydrogène évacué par la ligne (48) et un gaz combustible soutiré par la ligne (50) renfermant principalement des hydrocarbures gazeux de l'hydrogène et une faible proportion de monoxyde de carbone. Le flux d'hydrogène (48) est séparé en deux : l'un est recyclé par la ligne (22) vers la zone d'hydropyrolyse, l'autre est soutiré par la ligne (49). Le courant de gaz combustible (50) est séparé également en deux : l'un est envoyé par la ligne (51) vers le dispositif de chauffage (55) du lit fluidisé où il est brûlé après appoint d'air par la ligne (53) en donnant des fumées évacuées par la ligne (54) ; L'autre est soutiré par la ligne (52).

EXEMPLES 1 à 8

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention. Ils concernent la mise en oeuvre du procédé de l'invention sur une charge de résidu lourd constituée par un asphalte provenant du désasphaltage au pentane d'un résidu de distillation de pétrole et

ayant les caractéristiques suivantes :

Analyse élémentaire

	C % Poids	84,89
5	H % Poids	8,2
	O % Poids	0,95
	N % Poids	0,66
	S % Poids	5,25
	Ni ppm Poids	80
10	V ppm Poids	350
	asphaltènes % Poids	22,6
	Carbone Conradson % Poids	41,1
	$\frac{H}{C}$ atomique	1,16
15	L'appareillage utilisé comporte essentiellement un réacteur	
	intégré, du type de celui présenté sur le schéma de la figure 1,	
	auquel on se réfère. Il est constitué par un tube en acier (1) de 7	
	m de hauteur et 30 cm de diamètre intérieur équipé à sa partie	
	inférieure d'une grille (2) supportant un lit fluidisé de masse	
20	catalytique de 4 m de profondeur environ. Le tube intérieur (3)	
	plongeant dans le lit fluidisé, a une hauteur de 5 m et un diamètre	
	intérieur de 6 cm. Des fours électriques permettent de préchauffer	
	la charge d'asphalte, l'hydrogène et la vapeur d'eau injectés	
	respectivement par les lignes (5), (6), (7) et également d'apporter	
25	de la chaleur dans le lit fluidisé à travers les parois du	
	réacteur.	
	Le réacteur est chargé avec 200 kg de masse catalytique de	
	granulométrie 200 à 400 μ m. La masse est initialement fluidisée et	
30	mise en circulation par des injections d'azote par les lignes (6)	
	et (7) et portée à une température d'environ 750° C au moyen des	
	fours électriques. La pression est réglée au voisinage de 50 bars.	
	On remplace alors l'azote par 130 kg/h environ de vapeur d'eau	
	préchauffée à 580° C et 100 à 150Nm ³ /h d'hydrogène préchauffé entre	
35	400 et 600° C, arrivant respectivement par les lignes (7) et (6).	

Puis on injecte environ 100 kg/h d'asphalte préchauffé à 320° C qui pénètre dans le réacteur mélangé avec l'hydrogène, au bas du tube central. Des thermocouples placés aux milieux du tube central et du lit fluidisé annulaire permettent de mesurer les températures moyennes des zones d'hydropyrolyse et de gazéification.

Les produits de réaction sortant par la ligne (10) sont refroidis à la température ambiante, détendus et séparés en deux phases liquides (aqueuse et hydrocarbonée) et une phase gazeuse. Après quelques heures de mise en régime de l'installation, on établit un bilan matière de l'installation sur une heure de marche : la phase gazeuse est mesurée à l'aide d'un compteur volumétrique et analysée par chromatographie, la phase hydrocarbonée liquide est filtrée, pesée et fractionnée par distillation en un distillat léger de point d'ébullition normal compris entre 40 et 180° C, un distillat moyen de point d'ébullition normal compris entre 180 et 400° C et une huile lourde de point d'ébullition normal supérieur à 400° C dont on effectue les analyses élémentaires. Les résultats sont exprimés sous forme de taux de conversion du carbone de la charge en différents produits carbonés.

Le Tableau 1 présente les conditions opératoires et les résultats des essais comparatifs effectués.

25 EXEMPLE 1 (comparaison)

Le réacteur est chargé avec 200 kg de coke de pétrole de procédé "Fluid Coking" de granulométrie 200 à 300 μm et de surface spécifique 4 m^2/g , sans appoint de catalyseur. Après 2 heures de fonctionnement, le bilan effectué (Tableau 1) montre que 70 % seulement du carbone de la charge se retrouve dans les produits sortant du réacteur. A l'ouverture du réacteur on constate que du coke s'est accumulé sur la masse initiale qui pèse maintenant 278,4 kg (3 heures de marche).

EXEMPLE 2

On répète l'essai de l'exemple 1 mais le réacteur est chargé initialement avec 200 kg d'une masse catalytique obtenue par mélange à sec de 170 kg du même coke de pétrole que dans l'exemple 1 et de 30 kg de K_2CO_3 . Le bilan effectué après 2 heures de marche montre que la totalité du carbone de la charge se retrouve dans les produits sortant du réacteur et que les rendements en hydrocarbures gazeux et liquides sont notablement améliorés par rapport à l'essai de l'exemple 1. Ce dernier point constitue la preuve que le catalyseur agit non seulement sur la vitesse de gazéification du coke par la vapeur d'eau, mais également sur la sélectivité des réactions d'hydropyrolyse de l'asphalte en favorisant la formation d'hydrocarbures au détriment du coke.

EXEMPLE 3

On répète l'essai de l'exemple 1 avec 200 kg d'une masse catalytique renfermant 6 % en poids de Fe_2O_3 , préparée de la manière suivante. On introduit dans le réacteur 188 kg de coke identique à celui de l'exemple 1. Le lit de coke fluidisé est mis en circulation par des injections d'azote et porté à 400° C, puis on injecte progressivement 100 litres d'une solution aqueuse renfermant 60,6 kg de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

La masse est ensuite portée à 750° C et mise en oeuvre comme dans l'exemple 1. On constate que le taux de conversion global du carbone de la charge en produits volatils et les rendements en hydrocarbures sont améliorés par rapport à l'exemple 1 mais dans une moins grande proportion que pour l'exemple 2.

EXEMPLE 4

On répète l'essai de l'exemple 1 avec 200 kg d'une masse catalytique renfermant 15 % en poids de K_2CO_3 et 5,1 % en Poids de

Fe₂O₃, préparée de la manière suivante : on introduit dans le réacteur 170 kg de masse catalytique préparée comme dans l'exemple 3, puis on ajoute 30 kg de K₂CO₃ cristallisé en faisant circuler le lit fluidisé.

5

On constate que le taux de conversion global du carbone de la charge en produits volatils atteint 100 % (il y a même gazéification d'une petite partie du coke de la masse catalytique par suite du surdimensionnement de la zone de gazéification). Par ailleurs le rendement en hydrocarbures est encore amélioré par rapport aux essais précédents.

10

EXEMPLE 5

15 On répète l'essai de l'exemple 1 avec 200 kg d'une masse catalytique renfermant 10 % en poids de CaCO₃ et 3 % en poids de NiO sur un support d'alumine, préparée de la manière suivante. On introduit dans le réacteur 174 kg d'alumine de granulométrie 200 à 300 µm et de surface spécifique 25 m²/g. L'alumine est fluidisé et
20 mise en circulation par des injections d'azote, portée à 400° C, puis on injecte successivement 100 litres d'une solution aqueuse renfermant 31,6 kg d'acétate de calcium et 50 litres d'une solution aqueuse renfermant 23,4 kg de Ni (NO₃), 6H₂O;

25 On constate une nette amélioration du taux de conversion global du carbone de la charge en produits volatils, ainsi que des rendements en hydrocarbures gazeux et liquides par rapport à l'exemple 1.

EXEMPLE 6

30

On répète l'essai de l'exemple 1 avec 200 kg d'une masse catalytique renfermant 15 % en poids de Na₂CO₃ et 5 % en poids de Fe₂O₃ sur un support de kaolin, préparée de la manière suivante. On introduit dans le réacteur 160 kg de kaolin de granulométrie 250 à
35 350 µm et de surface spécifique 9 m²/g. Le lit est fluidisé et mis

en circulation par de l'azote, porté à 400° C, puis on injecte successivement 200 litres d'une solution aqueuse renfermant 30 kg de Na_2CO_3 et 100 litres d'une solution aqueuse renfermant 50,5 kg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

5

On constate une nette amélioration du taux de conversion global du carbone de la charge en produits volatils ainsi que des rendements en hydrocarbures gazeux et liquides par rapport à l'exemple 1.

10 EXEMPLES 7 et 8

On charge le réacteur avec 162,4 kg de coke identique à celui de l'exemple 1. Le lit est fluidisé et mis en circulation par des injections d'azote et porté à 400° C. On injecte progressivement
15 60 litres de solution aqueuse renfermant 30 kg de K_2CO_3 , puis 10 litres de solution aqueuse renfermant 4,7 kg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis 160 litres de solution aqueuse chaude renfermant 8,2 kg de NH_4VO_3 . On obtient ainsi environ 200 kg de masse catalytique renfermant 15 % en poids de K_2CO_3 , 0,6 % en poids de NiO et 3,2 %
20 en poids de V_2O_5 .

Les conditions opératoires, notamment le débit d'hydrogène, sont ajustées de manière à obtenir une température moyenne dans la zone d'hydropyrolyse de 651° C pour l'exemple 7 et 748° C pour l'exemple
25 8, la température de la zone de gazéification restant sensiblement la même que dans les essais précédents.

On constate que l'augmentation de la température d'hydropyrolyse entraîne une augmentation de la proportion d'hydrocarbures gazeux
30 par rapport aux hydrocarbures liquides, la somme restant à peu près constante et voisine de celle de l'exemple 4.

TABLEAU 1

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8
Débit de charge (kg/h)	100,2	100,8	99,5	101	98,5	99,8	100,4	100,5
Débit H ₂ (kg/h)	130	125,8	129,2	132	129,6	128,5	130,5	131
Débit H ₂ (Nm ³ /h)	100,5	101,1	98,6	102,3	99,2	101	125,2	150,5
T zone d'hydrolyse (°C)	552	551	549	553	551	555	651	748
T zone degazéification (°C)	750	751	748	755	748	745	752	752
P (bar)	50	50	50	50	55	55	50	50
Masse catalytique	coke	coke + 15 % PdS K ₂ CO ₃	coke + 6 % PdS Fe ₂ O ₃	coke + 15 % PdS K ₂ CO ₃ 5,1 % PdS Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + 10 % PdS CaCO ₃ 3 % PdS NiO	Kaolin + 15 % PdS Na ₂ CO ₃ 5 % PdS Fe ₂ O ₃	coke + 15 % PdS K ₂ CO ₃ 0,6 % PdS NiO 3,2 % PdS V ₂ O ₅	coke+ 15 % PdS K ₂ CO ₃ 0,6 % PdS NiO 3,2 % PdS V ₂ O ₅
Taux de conversion (%) du C de la charge en								
CH ₄	4,3	8,9	6,8	9,6	8,2	9,3	22,2	31,5
C ₂ H ₆	7,1	9,1	8	9,9	8,8	9,3	21,3	30,4
C ₃ -C ₄	1,2	1,1	1,2	1,4	1,3	1,2	0,8	0,1
Distillat léger	9,4	10,2	9,7	12,1	9,9	11,8	8,3	7,1
Distillat moyen	33,1	39,4	35,2	39,3	36,9	37	21	5,9
Huile lourde	10,1	10,1	10,6	11,1	12,2	11,6	7,6	5,3
CO	2	7,3	4,6	5,4	6,4	5,2	6,3	6,5
CO ₂	2,8	14,4	9,3	12,4	12,3	11,8	11,9	12,4
TOTAL	70	100,5	85,4	101,2	96	97,2	99,4	99,2
H ₂ ENTREE-H ₂ SORTIE (kg/h)	- 0,13	+ 1,75	+ 1,05	+ 0,24	+ 1,38	+ 0,59	- 2,1	- 5

2559497

18,3

REVENDECATIONS

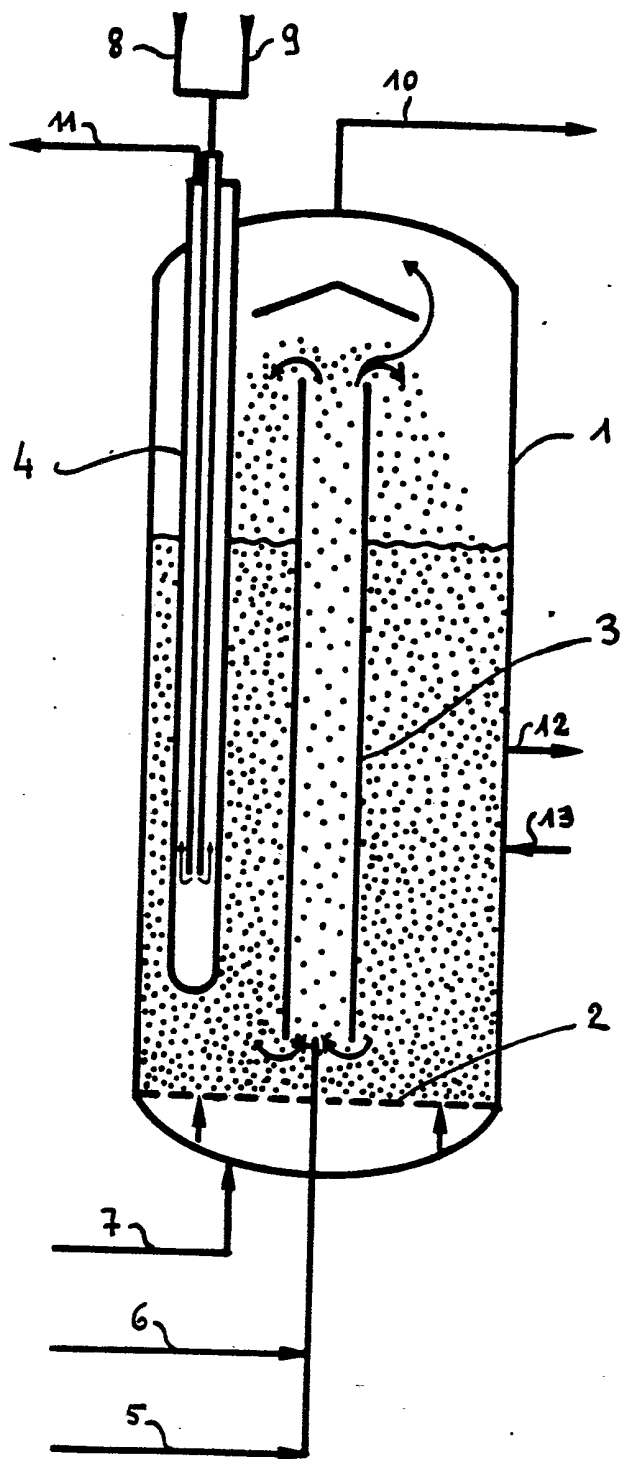
- 1 - Procédé intégré de conversion de résidus pétroliers lourds en
5 hydrogène et en hydrocarbures gazeux et distillables comportant :
- a) une première étape dans laquelle le résidu pétrolier et de
l'hydrogène sont simultanément mis en contact avec un catalyseur
supporté de vapogazéification du carbone provenant de l'étape b), à
10 une température de 530 à 800° C, sous une pression 15 à 100 bars,
pendant un temps de 0,1 à 60 secondes, pour produire des
hydrocarbures gazeux et vapeur et du coke qui se dépose sur le
catalyseur.
- 15 b) une deuxième étape dans laquelle le catalyseur supporté
renfermant le coke déposé à l'étape a) est mis en contact avec de
la vapeur d'eau, en l'absence substantielle d'oxygène moléculaire,
à une température de 600 à 800° C, sous une pression de 15 à 100
bars, pendant un temps suffisant pour gazéifier sous forme
20 d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de
méthane au moins 90 % du coke déposé, avant de recycler ledit
catalyseur à l'étape a).
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pression est
25 sensiblement la même à l'étape a) et à l'étape b).
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le
catalyseur de vapogazéification comprend au moins un oxyde ou
carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux et au moins un
30 support du groupe alumine, oxyde de titane, calcaire, dolomite,
argile et coke de pétrole.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le
catalyseur de vapogazéification comprend au moins un oxyde ou
35 carbonate de potassium, sodium ou calcium et au moins un composé de

fer, vanadium ou nickel, la proportion de métal de ce dernier composé étant de 0,01 à 0,5 atome par atome de potassium, sodium ou calcium.

- 5 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les étapes a) et b) sont mises en oeuvre chacune dans au moins une zone de réaction d'axe vertical, disposées dans une enceinte commune et communiquant l'une avec l'autre respectivement à leur sommet et à leur base, l'étape a) est mise en oeuvre à courants ascendants du résidu pétrolier, de l'hydrogène et du catalyseur, et l'étape b) à courant ascendant de la vapeur d'eau et descendant du catalyseur, l'hydrogène, le résidu pétrolier et la vapeur d'eau étant introduits par le bas de leurs zones de réaction respectives et les produits étant soutirés par le haut desdites zones de réaction respectives.

- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le débit de catalyseur est de 1 à 15 tonnes par tonne de résidu pétrolier et la quantité de vapeur d'eau est 1,5 à 8 tonnes par tonne de coke introduit avec le catalyseur à l'étape b).

FIGURE 1



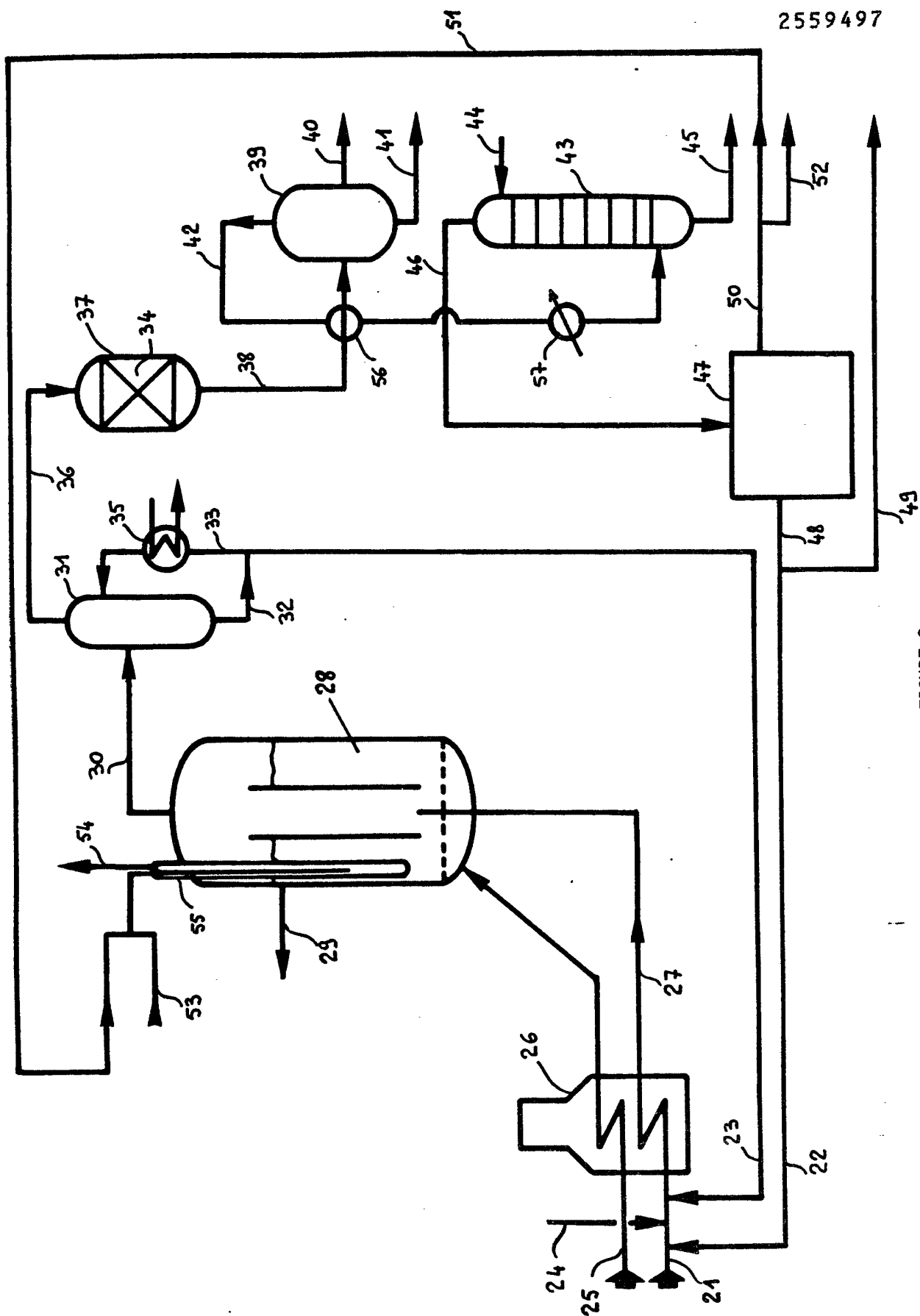


FIGURE 2