

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87870016.0**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 G 65/12**

㉔ Date de dépôt: **03.02.87**

③① Priorité: **03.02.86 LU 86288**

④③ Date de publication de la demande:
19.08.87 Bulletin 87/34

⑧④ Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Demandeur: **LABOFINA S.A.**
52, rue de l'Industrie
B-1040 Bruxelles (BE)

⑦② Inventeur: **Grootjans, Jacques F.**
Neerijresteenweg 39
B - 3061 Leefdaal (BE)

Bredael, Pierre J.
Rue des Echevins, 97
B - 1050 Bruxelles (BE)

⑤④ **Procédé de traitement des gasoils.**

⑤⑦ On décrit un procédé de traitement de charges d'hydrocarbures bouillant dans la gamme des gasoils lourds pour en extraire des hydrocarbures légers, comprenant
(i) l'enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux par craquage de ceux-ci sur silicalite, et
(ii) un hydrocraquage léger.
La charge récupérée contient une quantité importante d'hydrocarbures légers.

Description

PROCEDE DE TRAITEMENT DES GASOILS

La présente invention se rapporte à un procédé de traitement des charges de gasoils afin de pouvoir en extraire plus de produits valorisables que par les traitements usuels. En particulier la présente invention se rapporte à une combinaison particulière de deux traitements des charges de gasoils afin de favoriser la production de diesel et d'essence.

Les gasoils lourds (gasoils de distillation sous vide, VGO, ou coupe 370 à 540°C) étaient généralement envoyés directement à l'unité de craquage catalytique afin de les convertir en hydrocarbures plus légers, hautement valorisables; il est cependant souhaitable d'essayer de valoriser au mieux tous les constituants des gasoils, qu'ils proviennent de la distillation atmosphérique ou de la distillation sous vide. On s'est d'ailleurs rendu compte au cours de ces dernières années, qu'il était possible de traiter les gasoils avant de les envoyer au craquage catalytique de manière à récupérer beaucoup plus de produits valorisables que par le seul craquage catalytique.

C'est ainsi que l'on a déjà proposé de soumettre les gasoils à un procédé d'hydrocraquage léger avant de les envoyer au craquage catalytique ce qui permet de récupérer des fractions supplémentaires de diesel.

Les gasoils peuvent également être soumis à un procédé permettant d'éliminer les hydrocarbures paraffiniques cireux. Ceci conduit à abaisser le point de trouble des gasoils.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement des hydrocarbures bouillant dans la gamme des gasoils lourds de manière à augmenter la récupération en hydrocarbures légers.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement des gasoils lourds en deux étapes permettant d'accroître la production d'huile diesel et d'essence par rapport à la quantité généralement récupérable par craquage catalytique de la même charge.

La présente invention a également pour objet un procédé qui permet de traiter les hydrocarbures ayant un point d'ébullition compris entre environ 370°C et 540°C de manière à obtenir une quantité significative d'hydrocarbures légers variables.

Le procédé de la présente invention de traitement des charges d'hydrocarbures bouillant dans la gamme des gasoils lourds pour en extraire des hydrocarbures légers, comprenant un hydrocraquage léger et un enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux, est caractérisé en ce qu'il consiste

- (i) à soumettre cette charge à un enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux en faisant passer la charge sur une silice cristalline polymorphe de type silicalite dans des conditions appropriées pour craquer les hydrocarbures paraffiniques cireux, puis
- (ii) à soumettre la charge résultant de la première étape à un hydrocraquage léger, et enfin
- (iii) à récupérer la charge comprenant une quantité importante d'hydrocarbures légers.

La Demanderesse a trouvé d'une manière inattendue qu'en soumettant d'abord la charge d'hydrocarbures bouillant dans la gamme des gasoils lourds à un traitement pour éliminer les hydrocarbures paraffiniques cireux, par passage sur une silice cristalline polymorphe du type silicalite dans des conditions appropriées, et en soumettant la charge résultante à un hydrocraquage léger on obtenait une production d'hydrocarbures légers, notamment des diesels et des essences, en des quantités nettement améliorées par rapport à ce que l'on pouvait raisonnablement espérer.

Les charges utilisées pour le procédé de l'invention sont des gasoils lourds, ou gasoils de distillation sous vide (VGO), comprenant la fraction d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition de 370 à 540°C environ. Ces charges peuvent contenir au plus 25 % d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C.

Cependant, le procédé de l'invention est particulièrement adapté aux charges de gasoil lourd contenant des teneurs importantes en soufre aussi élevées que 4 % (en poids). Une application préférée de l'invention réside dans le traitement des charges contenant plus d'environ 1 % de soufre.

La Demanderesse a constaté que les meilleurs résultats étaient obtenus lorsque, pour enlever les hydrocarbures paraffiniques cireux, on faisait passer la charge sur une silice cristalline polymorphe de type silicalite comme catalyseur, ce passage s'effectuant dans des conditions appropriées pour craquer les hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite.

Dans le procédé de l'invention, on utilise une silicalite, c'est-à-dire une silice cristalline polymorphe qui n'a pas de capacité d'échange par comparaison aux zéolithes. L'aluminium peut être présent dans ces catalyseurs, mais uniquement sous forme d'impuretés provenant des produits de départ et notamment de la source de silice utilisée. Les méthodes pour obtenir ces matériaux sont données dans le brevet US 4.061.724 de Grose et Flanigen.

Les silicalites sont des matériaux microporeux préparés hydrothermiquement en utilisant un mélange réactionnel comprenant des cations tétrapropylammonium, des cations de métaux alcalins, de l'eau et une source de silice reactive.

On utilise de préférence dans le procédé de l'invention une silicalite ayant des pores d'environ 0,55 nm, et se présentant sous forme de cristallites de taille inférieure à 8 µm.

L'étape d'enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux peut être réalisée dans tout appareil comprenant une zone réactionnelle contenant le catalyseur de type silicalite.

La Demanderesse a trouvé, d'une manière surprenante, qu'en soumettant directement la charge résultant de la première étape à un hydrocraquage léger, on obtenait une charge finale contenant des hydrocarbures

légers en des quantités nettement plus importantes que celles que l'on pouvait espérer.

La réaction d'hydrocraquage léger s'effectue sur un catalyseur classique d'hydrocraquage léger. A titre d'exemple, on peut citer un catalyseur au Ni-Mo déposé sur alumine et silice, préparé par incorporation de Ni et Mo sous forme d'oxyde suivie d'un séchage puis d'un traitement sous balayage d'un mélange d'hydrogène et d'H₂S (1-2 % vol.) d'abord à 200-250°C puis jusqu'à 320-350°C. On peut également remplacer en partie ce catalyseur par un catalyseur au Co-Mo déposé sur alumine, préparé de manière similaire. Sous leur forme oxyde, ces catalyseurs contiennent généralement de 3 à 6 % en poids de NiO ou CoO, et de 10 à 20 % en poids de MoO₃; ils ont une surface spécifique généralement comprise entre 150 et 300 m²/g et le volume des pores est généralement compris entre 0,3 et 0,6 ml/g. Ces catalyseurs sont disponibles commercialement sous forme oxyde.

Bien que l'on puisse réaliser les réactions dans deux réacteurs disposés en cascade et dans des conditions de température et de pression qui ne doivent pas être nécessairement identiques, la Demanderesse a trouvé que les deux réactions pouvaient s'effectuer dans le même réacteur. La proportion des différents catalyseurs joue un certain rôle pour l'obtention de résultats intéressants. C'est ainsi que la Demanderesse a trouvé que l'on devait utiliser de 15 à 25 % en volume de silicalite, par rapport au catalyseur total et de 85 à 75 % en volume de catalyseur d'hydrocraquage léger. Les catalyseurs peuvent être disposés en une ou plusieurs couches que l'on peut entourer par des couches de matériaux inertes.

Selon un mode d'exécution préféré du procédé de la présente invention, on réalise les deux étapes du procédé dans le même réacteur, et on dispose ainsi les différents catalyseurs en plusieurs lits, le premier lit rencontré étant constitué par une silice cristalline polymorphe du type silicalite.

On fait passer la charge dans la zone réactionnelle contenant les catalyseurs à une température comprise entre 350 et 450°C, et de préférence entre 380 et 420°C, sous une pression comprise entre la pression atmosphérique et 80 bars, et de préférence entre 35 et 65 bars, et à une vitesse spatiale horaire de liquide (LHSV) comprise entre 0,1 et 20 l/l (calculée par rapport à l'ensemble des catalyseurs), de préférence entre 0,5 et 5 l/l.

En même temps que la charge, on introduit de l'hydrogène dans la zone réactionnelle, en une quantité telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 50 et 5000 et de préférence entre 250 et 1000 (le volume de l'hydrogène étant mesuré à l'état gazeux et dans les conditions standard). En pratique cependant, seule une petite partie de l'hydrogène est consommée, et le gaz récupéré à la sortie du réacteur (composé d'hydrogène et d'une faible quantité d'hydrocarbures gazeux) est généralement recyclé. Pour compenser la consommation d'hydrogène, on soutire en permanence une partie du gaz recycle que l'on remplace par de l'hydrogène.

La Demanderesse a également observé un effet de synergie en réalisant un autre mode d'exécution du procédé de l'invention, dans lequel on soumet la charge à un hydrocraquage léger avant l'enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux. Cependant, cet effet est notablement plus faible que lorsque l'hydrocraquage léger constitue la seconde étape du procédé, mais la qualité de la coupe 250-370°C est meilleure.

Dans un troisième mode d'exécution, on mélange le catalyseur d'enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux et le catalyseur d'hydrocraquage léger. On obtient des valeurs intermédiaires des taux de conversion et des propriétés de la coupe 250-370°C.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

On a utilisé comme catalyseurs de la silicalite (Union Carbide; taille des pores d'environ 0,55 nm, et cristallites de moins de 8 µm), et un catalyseur au Ni-Mo sur Al₂O₃/SiO₂ ayant les propriétés suivantes :

- surface spécifique : 153 m²/g
- volume des pores : 0,53 ml/g
- NiO : 3,6 % en poids
- MoO₃ : 19,6 % en poids.

Ce dernier catalyseur a été pré-traité en le soumettant à un séchage à 130°C suivi d'une sulfuration à 54 bars sous balayage d'un mélange H₂ + H₂S (1,1 % vol) d'abord à 250°C jusqu'à ce que la pression partielle d'H₂S dépasse 0,03 bar à la sortie du réacteur, puis progressivement jusqu'à 320°C tout en maintenant une pression partielle d'H₂S supérieure à 0,03 bar à la sortie. Le catalyseur Ni-Mo sulfuré contenait environ 10 % en poids de soufre.

On a rempli un réacteur de 2,5 cm de diamètre intérieur avec 20 % en volume (soit 7 cm de hauteur) de silicalite et 80 % en volume (soit 28 cm de hauteur) de catalyseur Ni-Mo, le tout entre deux couches de matériau inerte (chacune de 40 cm de hauteur).

On a fait passer une charge d'hydrocarbures dans le réacteur en mode normal, la charge traversant successivement la silicalite, puis le Ni-Mo.

La charge est un gasoil de distillation sous vide ayant les propriétés suivantes:

- fraction < 180°C 0.10 % poids
- fraction 180-250°C 2.55 % poids
- fraction 250-370°C 18.39 % poids
- fraction 370-500°C 64.55 % poids

- fraction 500+ °C 14.41 % poids
- densité $d_{15/4}$: 0,91
- teneur en soufre : 1,42 % poids
- azote total 1010 ppmp
- 5 - azote basique 267 ppmp

En même temps que la charge, on a fait passer l'hydrogène de raffinerie (dit "pur" mais contenant environ 85 % d'hydrogène) à une pression partielle d'hydrogène d'au moins 40 bars.

10 On a travaillé à une température de 405°C et sous une pression de 54 bars. Les autres conditions, ainsi que le taux de conversion (défini comme le pourcentage du poids de la fraction 370+ °C qui a été converti), sont donnés dans le Tableau 1. On a fait varier le rapport gaz recyclé/hydrocarbures avec le LHSV de la charge pour maintenir constant le débit de gaz recyclé.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

0 233 169

Tableau 1

Exemple n°	1A	1B	1C	
LHSV	0,6	1,0	1,5	par rapport à l'ensemble des catalyseurs.
Rapport volumique gaz recyclé/HC	750	450	300	exprimé en l de gaz (conditions normales) par l de charge
Conversion (%)	51,1	36,6	21,8	
<u>Composition de l'effluent</u>			% poids	
hydrocarbures C ₁ et C ₂	1,66	1,48	0,91	
hydrocarbures C ₃	1,73	1,04	0,47	
hydrocarbures C ₄	3,78	2,08	0,93	
coupe C ₅ -180°C	14,18	11,16	6,17	
coupe 180-250°C	9,01	6,39	5,74	
coupe 250-370°C	31,51	28,51	28,06	
coupe 370+°C	38,13	49,46	57,72	
<u>Propriétés de la coupe 180-250°C</u>				
densité d _{15/4}	0,844	0,847	0,843	
point de figeage	<-57°C	-45°C	-47°C	
point de trouble	<-45°C	-45°C	-47°C	
<u>Propriétés de la coupe 250-370°C</u>				
densité d 15/4	0,893	0,890	0,890	
point de figeage	-24°C	-15°C	- 8°C	
point de trouble	-27°C	-11°C	- 8°C	
indice de cétane	41,2	42,5	44,0	

Exemple 2

On a répété le mode opératoire décrit à l'exemple 1, en remplaçant le catalyseur Ni-Mo pour une moitié par un catalyseur au Co-Mo sur alumine (disponible commercialement sous le nom Ketjen 742) et pour l'autre moitié par un catalyseur au Ni-Mo sur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. La charge a traversé successivement la silicalite, le Co-Mo puis le Ni-Mo.

Avec un LHSV de 0,6, la conversion a été de 48,7 %.

Exemple 3

On a répété le mode opératoire décrit à l'Exemple 1, en inversant les catalyseurs, la charge traversant successivement le Ni-Mo puis la silicalite. Les résultats sont repris au Tableau 2.

Tableau 2

Exemple n°	3A	3B	3C
LHSV	0,6	1,0	1,5
Conversion (%)	50,8	30,7	19,2
<u>Effluent (% poids)</u>			
hydrocarbures gazeux		4,8	
coupe C_5 -180°C		11,9	
coupe 180-250°C		6,9	
coupe 250-370°C		21,7	
coupe 370+°C		54,7	
<u>Propriétés de la coupe 180-250°C</u>			
densité $d_{15/4}$		0,853	
point de figeage/trouble		-45°C	
<u>Propriétés de la coupe 250-370°C</u>			
densité $d_{15/4}$		0,890	
point de figeage		-22°C	
point de trouble		-18°C	
indice de cétane		42,4	

On constate que, par rapport à l'exemple 1B, les propriétés du diesel obtenu sont meilleures.

Exemples comparatifs

Pour permettre d'évaluer l'effet de synergie apporté par le procédé de l'invention, on a déterminé la conversion dans les conditions de l'exemple 1, en utilisant les catalyseurs ci-dessous (Tableau 3). Pour la facilité, on a également repris ci-dessous les exemples selon la présente invention.

Tableau 3

<u>Exemple n°</u>	<u>Catalyseurs</u>	<u>LHSV</u>	<u>Conversion</u>	
1A	silicalite/Ni-Mo	0,6	51,1	5
2	silicalite/Co-Mo/Ni-Mo	0,6	48,7	
3A	Ni-Mo/silicalite	0,6	50,8	10
C1	silicalite	3	5,6	
C2	Ni-Mo	0,6	34,9	15
C3	Ni-Mo	0,75	26,9	
				20
1B	silicalite/Ni-Mo	1,0	36,6	
3B	Ni-Mo/silicalite	1,0	30,7	
C4	silicalite	5	5,0	25
C5	Ni-Mo	1,0	24,7	
C6	Ni-Mo	1,25	19,3	30
1C	silicalite/Ni-Mo	1,5	21,8	35
3C	Ni-Mo/silicalite	1,5	19,2	
C7	silicalite	7,5	3,4	40
C8	Ni-Mo	1,5	18,2	
C9	Ni-Mo	1,87	15,3	45

Ces exemples comparatifs montrent qu'une synergie importante résulte de la combinaison de l'enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux avec un hydrocraquage léger.

Par exemple, à partir de l'exemple 3A, on peut recalculer la conversion due à l'étape d'hydrocraquage léger en tenant compte de la conversion de l'exemple C1,

$$50,8 \times \left(1 - \frac{5,6}{100}\right) = 47,9 \%$$

et comparer cette valeur à la conversion de 26,9 % de l'exemple C3.

La composition de quelques effluents et quelques propriétés de certaines coupes sont reprises dans le Tableau 4, comparées avec les valeurs de l'exemple 1A.

Tableau 4

	Exemple n°	1A	C1	C3
5	<u>Composition de l'effluent (% poids)</u>			
	hydrocarbures C ₁ à C ₄	7,17	2,99	1,45
10	coupe C ₅ -180°C	14,18	3,19	7,58
	coupe 180-250°C	9,01	2,28	7,79
15	coupe 250-370°C	31,51	17,85	29,29
	coupe 370+°C	38,13	73,69	53,89
20	<u>Propriétés de la coupe 180-250°C</u>			
	densité d _{15/4}	0,844		0,845
	point de figeage	<-57°C		-54°C
25	point de trouble	<-45°C		-45°C
	<u>Propriétés de la coupe 250-370°C</u>			
30	densité d _{15/4}	0,893		0,884
	point de figeage	-24°C		- 4°C
35	point de trouble	-27°C		- 4°C
	indice de cétane	41,2		43,9

40

Exemple 5

On a soumis une charge de gasoil comportant :

- fraction 370+°C : 78,1 % en poids

- fraction 250-370°C : 19,1 % en poids

45 - fraction 180-250°C : 2,8 % en poids

au procédé de l'invention, suivi par un craquage catalytique fluide classique à 510°C, 1,7 bar et LHSV 40 sur zéolithe.

On a récupéré en effluent contenant :

10,6 % en poids de gaz (en C₃ et C₄ surtout),

50 35,8 % d'essence (fraction C₅-180°C),

10,0 % de kérosène (fraction 180-250°C),

32,1 % de diesel (fraction 250-370°C),

7,1 % d'huile léger pour cycles, et

2,7 % de résidu.

55 A titre de comparaison, on a soumis une charge de composition identique à un hydrocraquage léger suivi par un craquage catalytique, le tout dans des conditions comparables. Le rendement global était :

8,6 % en poids de gaz (en C₁₋₃ surtout),

38,5 % d'essence,

8,5 % de kérosène,

60 30,4 % de diesel,

9,5 % d'huile légère pour cycles, et

3,4 % de résidu.

Cet exemple montre que l'utilisation du procédé de l'invention permet de récupérer plus de diesel et de kérosène. De plus, les gaz récupérés sont plus intéressants.

65

Revendications

1. Procédé de traitement des charges d'hydrocarbures bouillant dans la gamme des gasoils lourds pour en extraire des hydrocarbures légers, comprenant un hydrocraquage léger et un enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux, caractérisé en ce qu'il consiste
 - (i) à soumettre cette charge à un enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux en faisant passer la charge sur une silice cristalline polymorphe de type silicalite dans des conditions appropriées pour craquer les hydrocarbures paraffiniques cireux, puis
 - (ii) à soumettre la charge résultant de la première étape à un hydrocraquage léger, et enfin
 - (iii) à récupérer la charge comprenant une quantité importante d'hydrocarbures légers, et en ce que la silicalite représente de 15 à 25 % du volume total de catalyseur..
2. Procédé de traitement des charges d'hydrocarbures bouillant dans la gamme des gasoils lourds pour en extraire des hydrocarbures légers, comprenant un hydrocraquage léger et un enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux, caractérisé en ce qu'il consiste
 - (i) à soumettre cette charge à un hydrocraquage léger, puis
 - (ii) à soumettre la charge résultant de la première étape à un enlèvement des hydrocarbures paraffiniques cireux en faisant passer la charge sur une silice cristalline polymorphe de type silicalite dans des conditions appropriées pour craquer les hydrocarbures paraffiniques cireux, puis
 - (iii) à récupérer la charge comprenant une quantité importante d'hydrocarbures légers, et en ce que la silicalite représente de 15 à 25 % du volume total de catalyseur.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la charge comprend au moins 75 % d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition de 370 à 540°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la charge contient de 1 à 4 % soufre.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le procédé est réalisé à une température de 350 à 450°C, à une pression de 1 à 80 bars, et à une LHSV de 0,1 à 20, en présence d'hydrogène en quantité telle que le rapport volumique H₂/HC est de 50 à 5000.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le procédé est réalisé à une température de 380 à 420°C, à une pression de 35 à 65 bars, et à une LHSV de 0,5 à 5, en présence d'hydrogène en quantité telle que le rapport volumique H₂/HC est de 250 à 1000.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les étapes (i) et (ii) sont réalisées par passage successif sur des lits séparés de catalyseurs dans un même réacteur.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les étapes (i) et (ii) sont réalisées simultanément par passage sur un lit mélangé de catalyseurs.