

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication : 2 542 004
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

② N° d'enregistrement national : 83 03424

⑤ Int Cl⁹ : C 10 G 1/06, 15/12, 69/12.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

⑫ Date de dépôt : 2 mars 1983.

③ Priorité :

④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 7 septembre 1984.

⑥ Références à d'autres documents nationaux appa-
routés :

⑦ Demandeur(s) : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ FRAN/
ÇAISE DES PÉTROLES BP. — FR.

⑧ Inventeur(s) : Pierre Jorgensen, Pierre Vernet et Henri
Diaz.

⑨ Titulaire(s) :

⑩ Mandataire(s) : D. A. Casalonga, Josse et Petit.

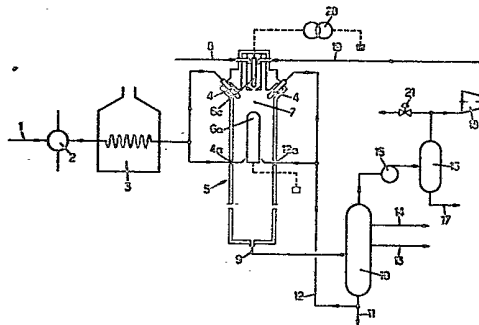
⑭ Procédé de conversion assistée à l'électricité de produits carbonés lourds.

⑮ Procédé de conversion assistée à l'électricité de produits carbonés lourds.

Procédé de conversion du charbon et des hydrocarbures lourds (environ 36 atomes de carbone) en hydrocarbures saturés ayant 4-18 atomes de carbone.

Le procédé comporte la production d'hydrogène, d'hydrocarbures éthyléniques inférieurs gazeux et de radicaux actifs, introduits par les tuyères 8, le craquage de produits carbonés lourds, introduits par les tuyères 4 à la base de l'arc électrique formé entre la cathode 6c et l'anode 6a, le fractionnement des produits carbonés lourds en coupes plus légères et leur hydrogénation. Les produits gazeux sont recyclés par le conduit 19 et les produits lourds par le conduit 12.

Ce procédé permet la conversion de produits carbonés lourds en hydrocarbures en C₄₋₁₈ dans des conditions énergétiques avantageuses.



FR 2 542 004 - A1

D

Procédé de conversion assistée à l'électricité de produits carbonés lourds.

On a déjà utilisé l'énergie produite par un arc électrique permettant l'obtention de températures pouvant aller de 3.000 à 10.000°K et plus, pour
5 favoriser des réactions chimiques difficiles à effectuer à la température ordinaire. En particulier en métallurgie, on utilise fréquemment l'arc électrique pour transformer les oxydes en métaux ou procéder à des traitements spécifiques de poudres réfractaires à haute température, en particulier les poudres de zirconium.

10 En matière d'utilisation d'arcs électriques dans la chimie, on peut citer la transformation de la houille en acétylène avec injection d'hydrogène ainsi que la fabrication d'acétylène à partir d'hydrocarbures au moyen d'un réacteur comportant un arc électrique.

Par ailleurs, les traitements classiques des pétroles bruts font inter-
15 venir différents procédés de conversion permettant l'obtention d'hydrocarbures légers tels que fuel, gas-oil et essences légères. Dans ces procédés, on distingue ceux qui utilisent l'action de la température ou procédés thermiques, tels que le reformage thermique, le craquage thermique et le craquage à la vapeur d'eau. On connaît également des procédés catalytiques tels que le
20 craquage catalytique qui peut être effectué en lit fluidisé ou le craquage hydrogénant effectué en présence d'hydrogène.

Tous ces procédés couramment utilisés ne permettent pas l'obtention directe de taux de conversion élevés en hydrocarbures saturés légers, li-
quides à la température ambiante, et conduisent à des résidus lourds souvent
25 fortement chargés en métaux. Ils ne sont pas adaptés au traitement de produits très riches en carbone tels que le charbon ou des résidus pétroliers lourds.

De plus, les procédés catalytiques sont très sensibles aux impuretés tels que les métaux, le soufre ou l'azote, etc... et nécessitent de sérieux
30 traitements de purification ou d'hydrocraquage et/ou nécessitent des opérations complexes de régénération du catalyseur et/ou le brûlage du coke dans les appareils de craquage catalytique à lit fluidisé.

L'invention a pour objet la conversion assistée par l'électricité de charbon ou de produits hydrocarbonés contenant essentiellement plus de 20
35 atomes de carbone et constitués de coupes plus lourdes que le gas-oil, conte-

nus en tout ou en partie dans la coupe appelée "résidu atmosphérique" ou dans la coupe appelée "résidu sous vide", ces coupes contenant des composés lourds ayant en moyenne environ 36 atomes de carbone.

Cette conversion a pour objet de transformer les produits carbonés
5 lourds susmentionnés en hydrocarbures saturés moins lourds, liquides à la température ambiante, contenant de 4 à 20 et de préférence de 5 à 18 atomes de carbone, du type essence ou gas-oil, appelés ci-après "hydrocarbures moyens saturés", en limitant au maximum la production d'hydrocarbures légers non condensables tels que le propane et le butane ainsi que la production
10 d'hydrocarbures non saturés.

D'une manière générale, le procédé selon l'invention réalise cette conversion en créant de l'hydrogène, de l'éthylène ainsi que des radicaux CH_2 réactifs, tout en évitant au maximum la formation de l'acétylène et de carbone (sous forme de suie), à partir d'un mélange gazeux générateur d'hydrogène (MGCH), l'hydrogène se fixant aux extrémités des hydrocarbures légers
15 craqués provenant des produits hydrocarbonés lourds ainsi que sur les doubles liaisons des hydrocarbures non saturés pour les transformer en hydrocarbures moyens saturés.

On a découvert que l'on pouvait réaliser cette conversion dans de bonnes
20 conditions de rendement, en produisant l'hydrogène, en partie à l'état naissant (atomique) dans un arc électrique à température d'arc volontairement modéré, dans un jet à faible vitesse, et en mettant en contact en queue d'arc l'hydrogène naissant et les autres constituants chauds provenant de MGCH avec les hydrocarbures lourds préchauffés finement pulvérisés, ayant une énergie
25 cinétique suffisante pour pénétrer dans le courant gazeux des particules actives provenant de MGCH, de telle manière qu'il se produise un bon contact entre les fluides en présence, le temps de contact devant être supérieur au temps de diffusion des différents constituants présents (espèces) et de leur recombinaison.

On a découvert que le mélange des effluents chauds, issus de l'arc, en
30 quantité contrôlée avec des hydrocarbures lourds convenablement préchauffés, permettait d'avoir un craquage maximal des hydrocarbures lourds en produits recherchés, avec polymérisation notable des radicaux CH_2 ou des hydrocarbures éthyléniques, avec hydrogénation simultanée aboutissant aux hydrocarbures
35 moyens saturés.

On a également découvert qu'en procédant ainsi on ne disposait pas d'assez d'énergie pour gazéifier de façon notable les produits de départ et qu'on s'arrêtait à la production, principalement de produits moyens saturés, liquides à la température ambiante; ce procédé permettant également d'éviter une production importante et non désirée d'acétylène et de carbone (sous forme de suie).

Le procédé selon l'invention présente l'avantage par rapport au craquage catalytique de ne pas nécessiter des coupes d'hydrocarbure très étroites et ne pas être gêné par la présence du soufre car ce dernier se transforme, sous l'action de l'hydrogène, en SH_2 qui est facile à éliminer. La présence de l'azote n'est pas gênante non plus dans la conversion selon l'invention.

Le mélange gazeux générateur d'hydrogène (MGGH) utilisé de préférence contient du méthane et de l'éthane et éventuellement de l'hydrogène produit ailleurs, par exemple dans un four à coke. Il serait possible de remplacer ce mélange par de l'hydrogène pur mais cela reviendrait plus cher. Ledit mélange peut également renfermer du propane et même du butane éventuellement additionné de vapeur d'eau. Dans le cas d'utilisation de vapeur d'eau il est cependant souhaitable d'éliminer par suite le CO et le CO_2 formé pour éviter la corrosion. L'hydrogène provenant de MGGH se transforme en partie en hydrogène atomique. Cependant au-dessus d'une température de 400°C (entre 400 et 800°C) l'hydrogène moléculaire (H_2) est également réactif.

Le mélange gazeux générateur d'hydrogène est introduit au pied d'un arc à cathode chaude, type tungstène, maintenu en température par bombardement ionique et réglé à la température optimale par refroidissement.

Une légère addition ou présence de H_2 favorise la tenue de la cathode dans le temps. On injectera de préférence H_2 dans la zone laminaire qui baigne le pied chaud de la cathode.

Le mélange gazeux générateur d'hydrogène est introduit sous pression contrôlée pour souffler l'arc et générer un arc ayant des vitesses comprises entre 200 et 600 et de préférence de 400 m/s, cette vitesse étant fonction de la nature des gaz constituant le mélange gazeux générateur d'hydrogène.

Cette vitesse est obtenue dans une tuyère conventionnelle de détente, protégée thermiquement par les gaz qui s'écoulent et par un refroidissement à eau.

Les potentiels électriques de l'arc vont croissant de la cathode à l'anode et les courants électriques qui passent dans l'arc élèvent rapidement la température de la totalité des gaz en mouvement jusqu'à 1400-1600°C, en quelques centimètres pour un arc basse tension de l'ordre de 200 volts. Sous l'action combinée de la température et du bombardement électronique, la conversion de MGGH s'accélère pour être pratiquement terminée en arrivant à l'anode ou devant l'anode. La température des gaz dans l'arc ne devra en général pas dépasser 1800°C pour éviter la formation de l'acétylène. Ces températures correspondent à un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention. Elle résulte du réglage des débits et des vitesses des gaz ce qui permet de régler l'énergie moyenne appliquée à chaque molécule de départ. Ainsi, si la température dépasse 1800°C, il faut que le contact des particules avec la zone où la température dépasse 1800°C soit très bref.

Il se trouve alors au pied de l'anode un mélange riche en hydrogène et en radicaux divers à température élevée.

A l'arrivée de l'anode ou près de l'arrivée on injecte les produits carbonés lourds préchauffés à 380-430°C et de préférence 400°C, au moyen d'injecteurs avec pulvérisation par effet mécanique ou avec pulvérisateur assisté par une injection de gaz léger, de préférence du butane ou du propane qui participe ensuite aux réactions de polymérisation avec les radicaux CH_2 .

Cette injection de gaz est également destinée à faire décoller et à faire monter les gaz chauds au-dessus de l'anode.

L'injection se fait sous une pression de l'ordre de 10 bars pour obtenir des jets pulvérisés très fins à forte énergie cinétique contenant des gouttelettes ayant un diamètre compris entre quelques microns et quelques dixièmes de millimètres, de façon à ce que le temps d'évaporation soit de l'ordre du temps de vie des radicaux sortant de l'arc et provenant de MGGH et que le temps de diffusion corresponde au temps de recombinaison avec les autres radicaux. Cette durée utile est dans les conditions adoptées de l'ordre de 1/100 s. L'injection doit se réaliser sur des distances faibles. L'injection brise le jet de l'arc, soit sur l'anode elle-même, soit sur des chicanes ce qui permet une introduction efficace des produits lourds pulvérisés qui, après détente, se trouvent partie en phase liquide et partie en phase vapeur.

Pour favoriser le mélange et la turbulence, l'injection des produits lourds se fait avantageusement en sens inverse du sens de déplacement des gaz

dans l'arc électrique, par exemple au moyen d'injecteurs placés à l'extrémité de l'anode, pour de fortes puissances. Selon un autre mode de réalisation, l'anode cylindrique creuse entourant l'extrémité de l'arc électrique comporte une injection des hydrocarbures lourds à la limite de vaporisation dans l'axe de l'arc électrique et en sens inverse de celui-ci. Cette disposition a pour avantage de diminuer l'érosion de l'anode et favoriser le mélange interne des produits.

Afin d'augmenter l'efficacité du procédé, on augmente le temps de séjour des produits lourds injectés au pied de l'anode et par conséquent leur contact avec les ions, l'injection des produits lourds se fait de préférence tangentielle ou en oblique. L'augmentation de la turbulence peut être obtenue également par l'entraînement en rotation de l'arc électrique par divers moyens en particulier magnétiques ou également par des moyens pneumatiques. Cette rotation se fait de préférence dans le sens inverse des produits lourds injectés tangentiellement.

Les hydrocarbures lourds sont tout d'abord préchauffés par voie thermique à une température comprise entre 380 et 430°C et de préférence à environ 400°C. Si la température des hydrocarbures lourds à injecter est trop basse, les produits sortent de l'arc électrique trop refroidi. Il serait dans ce cas nécessaire d'augmenter la température de l'arc ce qui risquerait d'entraîner la formation de l'acétylène non désiré.

Il ne faut pas que la température de préchauffage des produits lourds injectés dépasse 430°C pour éviter un commencement significatif de craquage thermique dans le four favorisant la formation de composés polyaromatiques qui risquent ensuite d'être transformés en graphite ou en coke.

En effet, on sait que la viscoréduction, opération purement thermique, est limitée à 15% en pratique et que des problèmes épineux liés à la formation de coke apparaissent dans le four de préchauffage.

Il est par conséquent avantageux de rester à la limite inférieure du craquage naturel pour éviter les ennuis liés à la formation de coke dans le four et le début de formation de polyaromatique.

De plus, en introduisant les hydrocarbures lourds dans le réacteur à une température relative peu élevée, on peut récupérer l'énergie thermique des produits de l'arc par une sorte de trempe (quench) pour ces produits et de choc thermique pour les hydrocarbures lourds.

L'injection des produits lourds se fait donc avec un débit tel que l'élévation maximale de température des gouttelettes, libérant des gaz, ne dépasse pas 800°C et en évitant un temps de séjour trop long au-dessus de 600-700°C. On préfère une température de l'ordre de 600°C.

5 Des résidus aromatiques très lourds peuvent être traités dans le réacteur à une température plus élevée et introduits par vortex gagnant l'arc en frappant le pied de l'arc à l'anode, de manière à les craquer et à les hydrogéner violemment. Cependant, ceci entraîne une consommation d'hydrogène plus importante.

10 Des produits de première génération, riches en naphthéniques ou paraffiniques sont introduits en trempe thermique (quench) dès la sortie de l'arc car ils sont plus faciles à briser.

15 Les produits lourds injectés à 400°C environ reçoivent pendant le début de leur déplacement vers le pied de l'anode le rayonnement de l'arc riche en radiations ultraviolettes favorable à une pré-activation puis arrivent à la partie inférieure de l'arc où ils heurtent les gaz chauds. Les hydrocarbures lourds sont alors rapidement cassés, de façon limitée, en plusieurs morceaux, de préférence 2 à 4, par le choix des conditions opératoires et énergétiques ci-dessus indiquées. Le charbon subit une pyrolyse (flash).

20 Ces radicaux lourds plus ou moins chauds et en non équilibre thermique avec le milieu environnant, heurtent les radicaux CH_2 et éthyléniques. Il en résulte une polymérisation utile qui se produit avant ou pendant les heurts avec l'hydrogène ce qui provoque l'hydrogénation conduisant aux hydrocarbures moyens saturés en C_4 - C_{13} . Ces réactions s'effectuent dans un intervalle de température de 450-850°C et de préférence vers une température des produits
25 lourds comprise entre 600 et 700°C et avantageusement entre 600 et 650°C.

En fin de réaction lorsqu'on s'approche de l'équilibre thermique et éventuellement après injection de produits lourds sous forme de trempe, on passe dans une zone de réaction entre 550 et 450°C où se produisent favorablement des réactions de polymérisation d'hydrocarbures légers entre eux avec
30 hydrogénation et début d'addition des hydrocarbures oléfiniques sur des hydrocarbures saturés, donnant des hydrocarbures saturés moyens.

D'autres réactions que celles mentionnées ci-dessus peuvent également se produire. En effet, les réactions qui se produisent dans le réacteur sont
35 extrêmement complexes et étroitement imbriquées. Elles sont toutes gouvernées

par la viscosité dynamique des produits en écoulement turbulent aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse, les produits lourds étant injectés dans le réacteur à la limite d'équilibre entre ces deux phases. Il convient de choisir une viscosité dynamique aussi faible que possible en agissant sur la température. En outre, la pulvérisation doit permettre une bonne surface de contact entre les différents produits et espèces participant aux réactions.

Un autre point important du procédé selon l'invention concerne les énergies mises en jeu.

Le fonctionnement du réacteur selon l'invention est tel que l'énergie moyenne fournie aux molécules soit comprise entre l'énergie de rupture des liaisons H-C et C-C (entre 4,3 et 3,7 e.v.) et le claquage diélectrique (0,1 à 0,3 e.v.).

Grâce au taux d'ionisation faible obtenu dans l'arc électrique par une densité d'électrons relativement faible, l'énergie nécessaire pour réaliser la réaction reste faible. Elle est de l'ordre de 1,5 à 5 et de préférence de 2 à 3 e.v. (électron-volts) par molécule dans l'arc.

Il semble que le phénomène de rupture de la molécule d'hydrocarbure résulte d'une pluralité de chocs de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volts, entraînant des vibrations qui finissent par provoquer la rupture type diélectrique des produits lourds injectés, pour générer l'hydrogène.

Une grande quantité de molécule non ionisée est attaquée par bombardement électronique, ce qui les chauffe en leur faisant emmagasiner de l'énergie sous forme de vibrations, et alors, selon l'exemple de la rupture diélectrique, un électron ayant une énergie de l'ordre de 0,1 à 1 électron-volt peut activer une réaction de cassure nécessitant des énergies beaucoup plus élevées.

En ce qui concerne le taux d'ionisation faible, ce taux est inférieur à 5% et est de préférence de l'ordre de 1%. On favorise par conséquent la formation de composés et de radicaux neutres ainsi que la formation d'hydrogène naissant au détriment des composés ionisés.

L'arc électrique est utilisé pour diminuer l'énergie d'activation des réactions chimiques dans un milieu faiblement ionisé, favorable à la création d'espèces neutres actives, ce qui nécessite la maîtrise des temps de contact de l'ordre du 100ème ou du 1000ème de seconde.

L'arc électrique est alimenté de préférence par du courant continu pour faciliter les réglages et la stabilité qui est améliorée par un self de lissage importante créant une force contre-électromotrice stabilisante s'opposant aux variations de courant.

5 L'anode est en un métal conventionnel refroidi à l'eau ou en un matériau réfractaire du type molybdène, tungstène ou carbure de tungstène ou il est composite.

Afin d'augmenter l'intensité de l'arc et la durée de vie de l'anode, celle-ci sera avantageusement composite c'est-à-dire constituée d'un premier
10 matériau résistant à la chaleur, bon conducteur d'électricité à haut point de fusion et faible tension de vapeur et ayant de préférence une bonne émission secondaire thermo-ionique, noyé dans un deuxième matériau, appelé ci-après "liant" très bon conducteur de chaleur et d'électricité, à faible tension de vapeur, très dense et lourd.

15 On préfère l'anode composite en tungstène thorié noyé dans un liant de cuivre.

Selon un mode de réalisation simple, pour de faibles puissances, par exemple 200 à 600 Ampères, l'anode est constituée d'une tige de tungstène thorié, à 2% de thorium, noyé dans un liant de cuivre.

20 Selon un autre mode de réalisation, plusieurs fils ou tiges de tungstène thorié plus minces sont noyés dans un liant de cuivre.

Pour de fortes puissances, il y a intérêt à améliorer la tenue thermique de l'anode. On utilisera avantageusement dans ce cas la technique dite de "transpiration". Cette technique consiste à vaporiser à la surface de l'anode
25 un liquide (qui peut être l'eau ou l'hydrocarbure lui-même) ou y faire évaporer un gaz, ce qui a pour conséquence de refroidir l'anode en la recouvrant d'un film froid.

Pour la mise en oeuvre de cette technique de transpiration on utilisera avantageusement une anode en un matériau fritté, poreux, par exemple du
30 tungstène fritté, lié avec un liant approprié qui peut être le cuivre ou le cobalt ou un métal similaire qui laissera passer le liquide ou le gaz de refroidissement. Une variante de l'anode utilisable pour la technique de transpiration peut être constituée d'une anode composite tungstène thorié/cuivre dont la partie cuivre est percée de trous.

35

L'anode a pour but d'extraire les électrons à grande mobilité dans l'arc, électrons qui ont été éjectés de la cathode par effet thermoélectro-
nique, puis, sous l'influence du champ électrique, ont bombardé tout au long
de leur parcours dans l'arc, les molécules, atomes ou radicaux qui étaient
5 sur leur passage et qui leur barraient la route, soit en les démolissant,
soit en leur transmettant de l'énergie par choc.

L'anode peut également faire fonction de cathode, plus particulièrement
lorsqu'on travaille en courant alternatif.

La longueur de l'arc est fonction de la tension appliquée et de la
10 pression. La vitesse des gaz est elle aussi limitée par la tension et l'inten-
sité de l'arc.

La vitesse des gaz détendus sortant de la tuyère impose aux ions une
trajectoire bien déterminée, grâce à leur énergie cinétique et leur inertie
qui concourent à une remarquable stabilité de l'arc.

15 Ceci a pour avantage de supprimer la nécessité de recourir à des arti-
fices complexes de stabilisation, en particulier magnétiques, qui seraient à
placer dans la zone d'injection des produits lourds déjà passablement encom-
brés.

Le rapport longueur d'arc : vitesse détermine le temps de réaction
20 global de conversion du mélange gazeux générateur d'hydrogène en produit
utile, en particulier hydrogène atomique ou moléculaire; ce temps est de
l'ordre de la milliseconde. Il est à ajuster selon les critères d'optimisa-
tion visés.

La section de la tuyère qui détermine le débit du mélange gazeux géné-
25 rateur d'hydrogène détermine aussi la puissance électrique pour le débit
nominal.

Les réglages comportent :

- action sur le taux de détente dans la tuyère pour régler le débit,
- action sur la vitesse d'arc pour régler le temps de réaction.

30 A titre d'exemple avec des réacteurs de faible puissance (80 A, 150 V)
on travaillera sur un arc de 7 à 10 cm avec des débits de l'ordre de
0,25 kmoles/h de gaz léger. La chute de tension cathodique est de l'ordre de
30 V et la chute de tension anodique de 20 V, avec un champ de l'ordre de
10 V/cm. Il est donc tout indiqué de rechercher des arcs longs permettant
35 d'améliorer le rendement électrique.

Comme indiqué ci-dessus, les hydrocarbures lourds peuvent être remplacés par de la poudre de charbon, non pas pour faire de l'acétylène, ce qui est connu, mais pour récupérer les éléments légers contenus dans le charbon en liquéfiant ce dernier après une pseudopyrolyse et hydrogénation. Dans ce cas, le charbon est introduit très finement divisé à la place des hydrocarbures lourds ou dispersés en phase liquide avec les hydrocarbures.

L'invention a par conséquent également pour objet un procédé de conversion assisté à l'électricité (arc électrique) de produits carbonés lourds choisis dans le groupe formé par le charbon, les hydrocarbures lourds et leur mélange en hydrocarbures saturés moyens ayant de 4 à 18 atomes de carbone et de préférence de 5 à 18 atomes de carbone. On entend par hydrocarbures lourds des hydrocarbures naturellement très visqueux ou solides, à point d'ébullition élevé, ayant plus de 20 atomes de carbone et en moyenne environ 36 atomes de carbone ou plus dans leur molécule.

Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on injecte le charbon ou l'hydrocarbure lourd ou leur mélange préalablement préchauffé entre 380 et 430°C, et de préférence aux environs de 400°C, sous forme finement divisée, dans un réacteur à arc électrique, près de la tête de l'anode, dans la partie terminale de l'arc électrique et que l'on introduit un mélange générateur d'hydrogène au pied de la cathode, dans la partie initiale de l'arc électrique; ce mélange générateur d'hydrogène contenant des hydrocarbures saturés en C_1-C_4 et de préférence C_1-C_2 ainsi qu'éventuellement de l'hydrogène et/ou de la vapeur d'eau.

Ce procédé selon l'invention s'effectue essentiellement en trois stades qu'on peut schématiser comme suit :

le premier stade comporte essentiellement la production d'hydrogène, accompagné d'hydrocarbures éthyléniques inférieurs gazeux en particulier de l'éthylène, de radicaux chimiquement actifs et en particulier de radicaux CH_2 , à partir du mélange gazeux générateur d'hydrogène défini ci-dessus, à une température généralement inférieure à 1800°C (de manière à éviter la production de l'acétylène et de suie) et supérieure à 850°C;

le deuxième stade comporte, lorsqu'on part d'hydrocarbures lourds, le craquage desdits hydrocarbures lourds, en plusieurs radicaux, de préférence en 2-4 radicaux légers et/ou moyens, l'hydrogénation de ces radicaux, leur

addition aux radicaux CH_2 ainsi qu'aux hydrocarbures oléfiniques légers et moyens présents pour donner des hydrocarbures saturés en C_{4-18} et de préférence en C_{5-18} , ces réactions s'effectuant à des températures comprises entre 450 et 850°C et de préférence entre 550 et 850°C;

5 le troisième stade comporte la polymérisation des hydrocarbures oléfiniques légers et leur addition sur les hydrocarbures saturés légers pour donner des hydrocarbures saturés moyens ayant de 4 à 18 et de préférence de 5 à 18 atomes de carbone, ces réactions s'effectuant à des températures comprises entre 550 et 350°C et de préférence entre 550° et 450°C.

10 Le temps de séjour total dans le réacteur est de l'ordre de la seconde à quelques secondes et dépend du taux de conversion retenu c'est-à-dire du débit relatif de produits lourds introduits par rapport au mélange générateur d'hydrogène.

15 Les produits sont alors envoyés à une unité de séparation par distillation atmosphérique ou légèrement pressurisée.

A la suite de la distillation, on obtient du gas-oil, des essences lourdes et des produits légers qui à leur tour sont séparés en essence légère et en hydrocarbures gazeux en C_1-C_4 . Ces derniers sont renvoyés aux tuyères de détente pour être mélangés au mélange gazeux générateur d'hydrogène.

20 Les produits lourds type résidu atmosphérique ayant plus de 18 atomes de carbone sont recyclés avec les hydrocarbures lourds utilisés comme matière de départ.

25 Ces derniers peuvent être constitués de résidus provenant de la distillation à la pression atmosphérique du pétrole brut avec des points de coupe généralement élevés, de résidus sous vide, sortant directement de la distillation sous vide ou encore de mélange ou de reprises de charges froides. Comme indiqué ci-dessus les charges froides sont préchauffées, avant leur introduction dans le réacteur, dans un four les amenant à une température de 380 à 430°C, de préférence aux environs de 400°C.

30 L'invention est illustrée par les dessins joints.

La fig. 1 représente un schéma de l'installation de conversion.

La fig. 2 représente une coupe verticale axiale de l'ensemble de réacteur assisté à l'électricité;

35 la fig. 3 représente une coupe selon A-A du réacteur assisté à l'électricité.

Sur le schéma de la fig. 1 les produits carbonés lourds arrivent par le conduit 1 passent par l'échangeur de chaleur 2 puis par un four thermique 3 d'où ils ressortent à une température comprise entre 380 et 430°C. Ils arrivent aux injecteurs 4 par où ils sont injectés dans le réacteur 5 équipé

5 d'une cathode 6c et d'une anode 6a entre lesquels est formé l'arc électrique 7; le mélange gazeux générateur d'hydrogène étant introduit par la tuyère 8. Selon une variante, une partie des produits carbonés lourds sortant du four thermique 3 et de préférence en phase gazeuse est dirigée en 4a vers le bas de l'anode où elle remonte le long de celui-ci pour décoller les gaz

10 chauds provenant de la cathode afin de diminuer l'érosion de l'anode et assurer un mélange efficace. Après conversion les produits sortent par le conduit 9 qui les amène dans une installation de distillation atmosphérique ou légèrement pressurisée 10 d'où le résidu de distillation est extrait par le conduit 11 et les

15 hydrocarbures lourds ayant plus de 18 atomes de carbone sont recyclés par le conduit 12 aux injecteurs 4. Selon une variante, une partie des hydrocarbures lourds recyclés est dirigée en 12a vers le bas de l'anode et elle remonte le long de celui-ci contribuant à décoller les gaz chauds provenant de la cathode.

20 L'appareil de distillation 10 (tour de distillation du type atmosphérique) sépare le gas-oil qui passe par le conduit 13 et l'essence-lourde qui passe par le conduit 14; les produits plus légers sont extraits par la pompe 15 et conduits dans l'appareil à distiller sous pression 16 où ils sont séparés en essence légère qui passe par le conduit 17 et en produit gazeux qui sont

25 comprimés dans un compresseur 18 et recyclés par le conduit 19 aux tuyères 8. L'alimentation électrique du réacteur est représentée par le générateur 20. Une purge 21 permet de purger l'appareil sous pression 16.

La fig. 2 montre l'agencement du réacteur assisté d'électricité 5 qui comprend :

30 (a) une première zone I à haute température comprenant une cathode 6c et une anode 6a définissant un arc électrique 7 sensiblement cylindrique et axial, des moyens d'introduction du produit carboné lourd (injecteurs) 4 placés dans des porte-injecteurs 21, et des moyens d'introduction d'un mélange gazeux générateur d'hydrogène (tuyère) 8;

35

(b) une deuxième zone II de réaction d'éléments très éloignés de l'équilibre et très rapides, à température intermédiaire, où se produit :

- le mélange des produits carbonés lourds à craquer arrivant à une température d'environ 430°C et des produits légers chauds riches en hydrogène;

5 - le chauffage brutal des produits carbonés lourds et le craquage contrôlé des hydrocarbures lourds, opération endothermique,

- l'utilisation des radicaux sortant de l'arc avec début d'hydrogénation et de polymérisation;

(c) une troisième zone III, de maturation et d'évolution quasi thermique, selon des réactions plus lentes; dans cette zone à température plus réduite s'effectue la réaction des hydrocarbures oléfiniques légers sur les hydrocarbures saturés légers et la fin de l'hydrogénation conduisant à des hydrocarbures saturés moyens.

15 Les zones II et III sont isolées thermiquement par des gaz immobiles emprisonnés dans des tubes destinés à diminuer la conduction et par un anneau de faible diamètre en matériau isolant poreux tel que l'alumine, la silice, la zircone, etc... pour absorber les rayonnements.

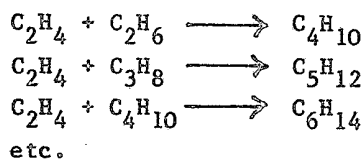
Ces zones sont également refroidies par circulation d'un liquide réfrigérant de préférence l'eau 23. Le liquide réfrigérant entre en 24 et le sort en 25.

20 La fig. III montre une coupe du réacteur 5 qui selon un mode de réalisation avantageux comporte six porte-injecteurs 21 équipés d'injecteurs 4 (dont seulement deux sont représentés) qui assurent l'injection tangentielle des produits carbonés lourds.

25 La partie inférieure du réacteur peut être pourvue de chicanes 26 destinées à homogénéiser les produits durant le séjour des gaz dans la zone III du réacteur.

Les températures vont en décroissant du haut en bas du réacteur. Dans la zone supérieure I la température est inférieure à 1800°C et supérieure à 850°C. Dans la partie médiane formant la zone II, la température, très hétérogène au niveau des molécules et des gouttelettes, est de 450-850°C et de préférence de 550-850°C. Dans la partie inférieure formant la zone III la température est de 350-550°C et de préférence de 450-550°C.

35 La partie inférieure de la zone II et la zone III peuvent être volontairement maintenues à température plus basse, par injection de produits carbonés lourds sous forme de trempe ou recyclage d'hydrocarbures en C₃ et C₄ ou de



5 Les réactions ci-dessus indiquées sont uniquement citées à titre d'exemple et d'autres réactions similaires s'effectuent dans les limites de température indiquées pour chaque zone.

Par ailleurs, les diverses zones sont le siège de réactions très rapides en pleine évolution et on peut donner des indications générales mais il n'est pas possible de les définir par des limites précises qualitatives ou par des
10 limites précises de température.

L'invention a également pour objet un réacteur à arc électrique pour conversion de produits lourds carbonés tels que le charbon et les hydrocarbures lourds en hydrocarbures moyens ayant de 4 à 18 atomes de carbone, et de préférence de 5 à 18 atomes de carbone, caractérisé par le fait qu'il
15 comprend :

(a) une zone I à haute température où a lieu la production d'hydrogène naissant, de radicaux CH_2 et d'hydrocarbures insaturés oléfiniques à partir d'un mélange gazeux générateur d'hydrogène contenant des hydrocarbures saturés en C_1 - C_4 et de préférence en C_1 - C_2 éventuellement de l'hydrogène et/ou de la vapeur d'eau, ledit réacteur comprenant une cathode et une anode définissant un arc électrique sensiblement axial, des moyens d'introduction dans la partie initiale de l'arc d'un mélange gazeux générateur d'hydrogène et des moyens d'injection du produit hydrocarboné lourd ou de charbon, préalablement préchauffé, dans la partie terminale de l'arc électrique près de l'anode;
20

(b) une zone II à température intermédiaire où se produit le craquage des hydrocarbures lourds et l'hydrogénation des radicaux ainsi formés, ainsi que l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés oléfiniques ayant pris naissance dans la première zone;

(c) une troisième zone III à température plus réduite où s'effectue la polymérisation des hydrocarbures éthyléniques ainsi que la réaction de ces derniers avec les hydrocarbures saturés inférieurs;
30

les zones I, II et III communiquant entre elles et sont adaptées à l'écoulement des fluides formés pour favoriser les réactions utiles.

35

La polymérisation peut éventuellement se poursuivre dans un four ou un réacteur secondaire se trouvant à la suite du réacteur.

5 Les moyens d'introduction du mélange gazeux générateur d'hydrogène est avantageusement une tuyère de détente (taux environ 1,1) capable d'introduire le mélange gazeux générateur d'hydrogène au voisinage de l'extrémité de la cathode en effectuant un soufflage partiel de l'arc électrique. L'arc électrique peut être alimenté en courant alternatif mais l'alimentation se fait de préférence en courant continu.

10 Plusieurs injecteurs et de préférence six sont disposés à la périphérie de la première zone selon des directions inclinées et tangentielles afin que les produits injectés (hydrocarbures lourds ou charbons) puissent atteindre la zone de l'arc au voisinage de l'anode. L'inclinaison des injecteurs peut être modifiée et les injecteurs peuvent présenter une inclinaison différente pour l'injection de produits lourds carbonés de nature différente.

15 La zone inférieure (zone III) du réacteur est avantageusement pourvue de chicanes permettant de prolonger la durée de séjour des produits dans le réacteur.

20 L'anode, les zones II et III sont avantageusement isolées thermiquement par les gaz immobiles emprisonnés dans des tubes ainsi que par une mince couche de matériau particulaire, réfractaire, poreux tel que l'alumine, la silice, la zircone destiné à absorber les rayonnements.

Les zones II et III sont en outre refroidies par circulation d'un liquide réfrigérant. Ce liquide réfrigérant est avantageusement l'eau pour pouvoir utiliser des matériaux peu nobles (acier au carbone).

25 L'invention a également pour objet une installation de conversion comprenant en dehors du réacteur à arc électrique un four de préchauffage des produits lourds carbonés disposés en amont du réacteur, éventuellement un four de polymérisation en aval du réacteur, des moyens pour introduire un produit lourd carboné sous forme liquide dans le réacteur immédiatement en aval de la deuxième zone pour effectuer une trempe (quench);
30 des moyens de distillation atmosphérique ou légèrement pressurisée des produits provenant du réacteur pour les séparer en gas-oil, en essence lourde, en essence légère et produits gazeux;
des moyens de distillation sous pression des produits légers et leur séparation en gaz légers et produits gazeux;
35

des moyens pour recycler aux injecteurs les produits trop lourds provenant de la distillation atmosphérique, et des moyens pour recycler aux tuyères d'alimentation les gaz légers.

5 A titre d'exemple, une installation capable de traiter 237 tonnes/heure de résidus atmosphérique nécessiterait une batterie de six réacteurs de 10 à 15 MW, consommerait 18 t/h de gaz naturel et convertirait à 85% le résidu atmosphérique en gas-oil (47%) et en essences (33%) avec une production limitée en gaz riche en hydrocarbures ayant 3 et 4 atomes de carbone, ces gaz étant recyclés avec un gaz naturel d'appoint.

10 La consommation thermique du four de préchauffage de la charge froide serait de l'ordre de 4,7 t/h.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion assistée par l'électricité de produits carbonés lourds tels que le charbon et les hydrocarbures lourds ayant essentiellement plus de 20 et en moyenne environ 36 atomes de carbone, en hydrocarbures saturés ayant de 4 à 18 et de préférence de 5 à 18 atomes de carbone, caractérisé par le fait que l'on injecte le charbon ou l'hydrocarbure lourd préalablement préchauffé, sous forme finement divisée, dans un réacteur à arc électrique, près de la tête de l'anode, dans la partie terminale de l'arc électrique et que l'on introduit un mélange générateur d'hydrogène au pied de la cathode dans la partie initiale dudit arc électrique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange générateur d'hydrogène contient des hydrocarbures saturés ayant de 1 à 4 et de préférence 1 ou 2 atomes de carbone, éventuellement de l'hydrogène produit ailleurs et/ou de la vapeur d'eau.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le mélange générateur d'hydrogène est transformé en majeure partie en éthylène, en hydrogène atomique et moléculaire, et en radicaux chimiquement actifs, la quantité d'acétylène formée étant peu importante.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la température de l'arc électrique est inférieure à 1800°C et supérieure à 850°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la conversion des produits carbonés lourds en hydrocarbures ayant de 4 à 18 et de préférence de 5 à 18 atomes de carbone s'effectue essentiellement et schématiquement en 3 stades :
- le premier stade comporte essentiellement la production d'hydrogène, d'hydrocarbures éthyléniques inférieurs gazeux et de radicaux actifs, à partir du mélange générateur d'hydrogène, à une température généralement inférieure à 1800°C et supérieure à 850°C;
 - le deuxième stade comporte, (a) lorsqu'on part d'hydrocarbures lourds, le craquage de ces hydrocarbures ayant plus de 20 et en moyenne environ 36 atomes de carbone en plusieurs radicaux, de préférence en 2 à 4 radicaux légers et/ou moyens; l'hydrogénation de ces radicaux ainsi que polymérisation et hydrogénation des hydrocarbures oléfiniques présents en hydrocarbures saturés, (b) lorsqu'on part du charbon la pyrolyse (flash) de ce dernier, l'hydrogénation du résultat de pyrolyse, polymérisation et hydrogénation des

hydrocarbures oléfiniques comme ci-dessus, ces réactions s'effectuant à des températures comprises entre 450 et 850°C;

- le troisième stade comporte la polymérisation des hydrocarbures oléfiniques légers et leur addition sur les hydrocarbures saturés légers pour
5 donner des hydrocarbures saturés ayant de 4 à 18 et de préférence de 5 à 18 atomes de carbone, ces réactions s'effectuant à des températures comprises entre 550 et 350°C et avantageusement entre 550 et 450°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les produits carbonés lourds sont préchauffés à une température d'environ 380 à environ 430°C, et ensuite sont injectés sous pression
10 sous forme finement pulvérisée, le diamètre des gouttelettes ou particules variant de quelques microns à quelques dixièmes de millimètre.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la pulvérisation des produits carbonés lourds est assistée par injection d'hydrocarbures légers, de préférence de butane et/ou de propane.
15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que les produits très lourds sont introduits par vortex gagnant l'arc et frappent le pied de l'arc à l'anode.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé
20 par le fait que les produits lourds riches en naphténiques et paraffiniques sont introduits en trempé thermique vers la sortie de l'arc.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on crée dans le réacteur à arc une forte turbulence pour favoriser le mélange et le contact entre les produits lourds et les gaz se
25 déplaçant à grande vitesse.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'arc électrique est mis en rotation à l'aide de moyens pneumatiques.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que les produits lourds sont injectés obliquement selon un
30 angle incliné par rapport à la direction de l'arc et tangentiellement par rapport à ce dernier.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le taux d'ionisation dans l'arc électrique est faible,
35 grâce à une énergie moyenne appliquée de l'ordre de 2 à 3 électron-volts par molécule.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le taux d'ionisation est de l'ordre de 1%.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que l'injection des produits lourds se fait en brisant le jet de l'arc soit sur l'anode, soit sur des chicanes et à un débit tel que la température des gouttelettes au cours de leur vaporisation ne dépasse pas 800°C et qu'elle soit comprise entre 650 et 700°C et avantageusement entre 600 et 650°C.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait qu'à la sortie du réacteur, le mélange résultant est soumis à une ou plusieurs distillations séparant les gas-oils et les essences des produits lourds ayant plus de 18 atomes de carbone, des résidus et des hydrocarbures légers gazeux, que ces derniers sont recyclés totalement ou partiellement avec le mélange générateur d'hydrogène et que les hydrocarbures 15 ayant plus de 18 atomes de carbone sont recyclés avec les produits carbonés lourds servant de matière de départ.

17. Réacteur à arc électrique pour la conversion de produits carbonés lourds tels que le charbon et les hydrocarbures lourds, en hydrocarbures moyens ayant de 4 à 18 et de préférence de 5 à 13 atomes de carbone, caractérisé par le fait qu'il comprend :

20 (a) une première zone à haute température où a lieu la production d'hydrogène naissant, de radicaux $-CH_2-$ et d'hydrocarbures insaturés oléfiniques à partir d'hydrocarbures saturés ayant de 1 à 4 et de préférence 1 à 2 atomes de carbone, comprenant une cathode et une anode définissant un arc électrique 25 sensiblement axial, des moyens d'introduction dans la partie initiale de l'arc d'un mélange gazeux générateur d'hydrogène et des moyens d'injection de produits lourds carbonés préalablement chauffés, dans la partie terminale de l'arc électrique, près de l'anode;

30 (b) une deuxième zone à température intermédiaire où se produit le craquage des hydrocarbures lourds et l'hydrogénation des radicaux formés ainsi que l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés oléfiniques ayant pris naissance dans la première zone ou en cours de formation dans cette deuxième zone;

35 (c) une troisième zone à température plus réduite où s'effectue la polymérisation des hydrocarbures éthyléniques ainsi que la réaction de ces derniers avec les hydrocarbures saturés inférieurs;

les trois zones communiquant entre elles et étant adaptées à l'écoulement des fluides formés.

5 18. Réacteur selon la revendication 17, caractérisé par le fait que la deuxième et la troisième zone ainsi que l'anode sont isolées thermiquement par des gaz immobiles emprisonnés dans des tubes qui diminuent la conduction, et par un anneau de faible diamètre en matériau isolant particulaire poreux qui absorbe des rayonnements.

10 19. Réacteur selon la revendication 17 ou 18, caractérisé par le fait que la cathode est munie d'une tuyère de détente (taux environ 1,1) capable d'introduire le mélange gazeux générateur d'hydrogène au voisinage de l'extrémité de la cathode, en effectuant un soufflage partiel de l'arc électrique et en stabilisant hydrodynamiquement ce dernier.

15 20. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé par le fait que l'arc électrique est alimenté en courant continu avec un self de lissage améliorant la stabilité.

20 21. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé par le fait que plusieurs injecteurs sont disposés à la périphérie de la première zone, selon des directions inclinées et tangentielles afin que les produits injectés puissent atteindre la zone de l'arc au voisinage de l'anode.

22. Réacteur selon la revendication 21, caractérisé par le fait qu'un certain nombre d'injecteurs présentent une inclinaison différente pour l'injection de produits lourds carbonés de nature différente.

25 23. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisé par le fait qu'il comporte des moyens pour briser le courant gazeux se déplaçant dans l'arc électrique.

30 24. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, caractérisé par le fait qu'il comporte des moyens pour introduire un produit lourd carboné sous forme liquide dans le réacteur immédiatement en aval de la deuxième zone, pour effectuer une trempe (quench) créant des gradients favorables au déroulement des réactions à basse température.

25. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, caractérisé par le fait qu'il comporte une anode composite.

35 26. Réacteur selon la revendication 25, caractérisé par le fait que l'anode est constituée d'un ou plusieurs fils ou tiges en tungstène thorié noyé dans du cuivre.

27. Réacteur selon la revendication 26, caractérisé par le fait que le cuivre est percé de trous.

28. Réacteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, caractérisé par le fait que l'anode est en un matériau fritté, poreux, de préférence du tungstène éventuellement thorié, fritté, noyé dans du cuivre, du cobalt ou un métal similaire.

29. Installation de conversion assistée par l'électricité de produits lourds carbonés en hydrocarbures légers et moyens, utilisant un réacteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 29, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un four de préchauffage des produits lourds carbonés, disposé en amont du réacteur et capable d'élever la température desdits produits carbonés entre 380 et 430°C, ainsi que des moyens de recyclage dans la tuyère de détente près de la cathode d'une partie des gaz légers non liquéfiables et d'hydrogène résiduel issu du réacteur et des moyens de recyclage des hydrocarbures ayant plus de 18 atomes de carbone issus du réacteur dans les injecteurs selon les revendications 21 et 22.

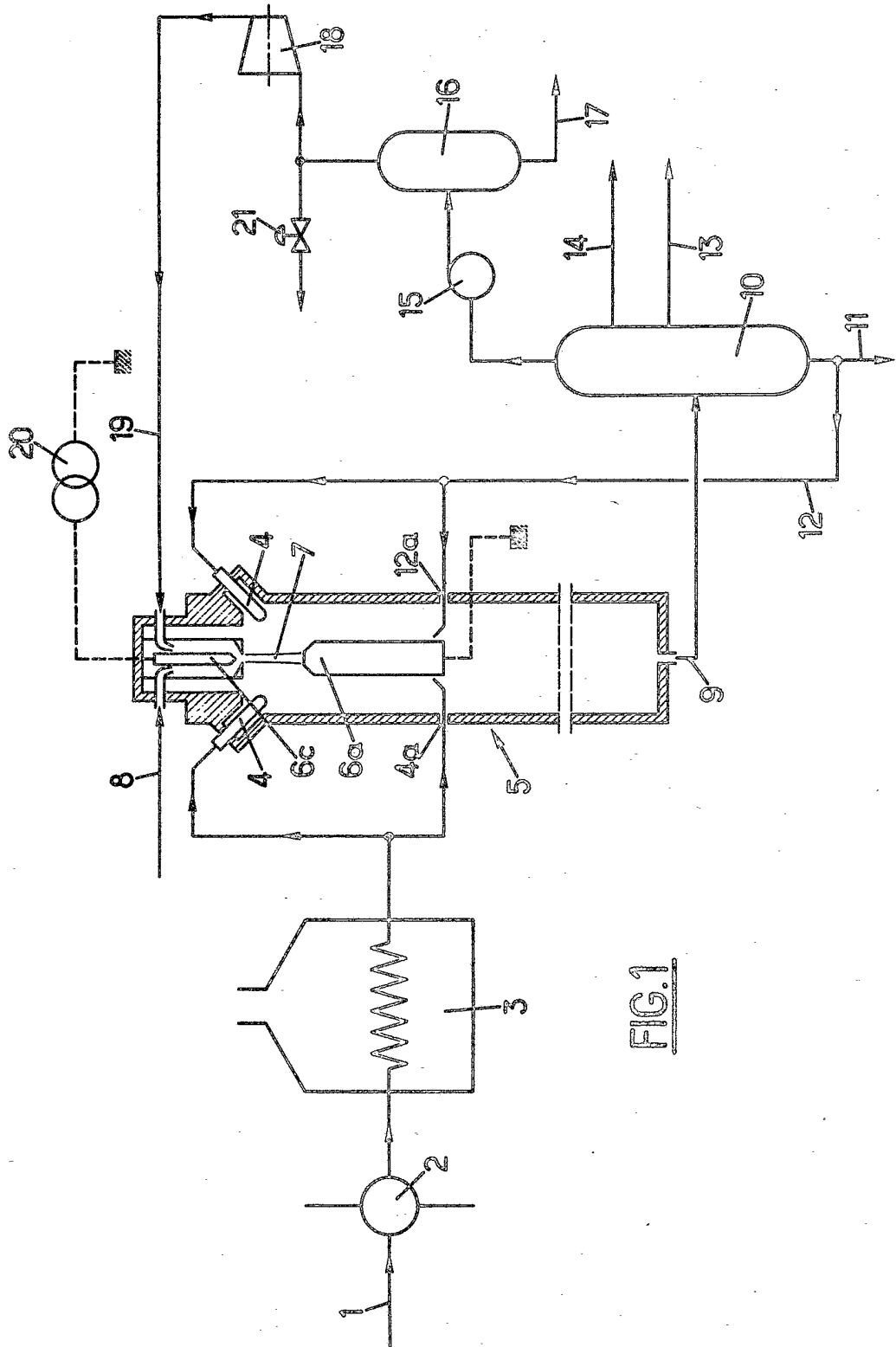


FIG. 1

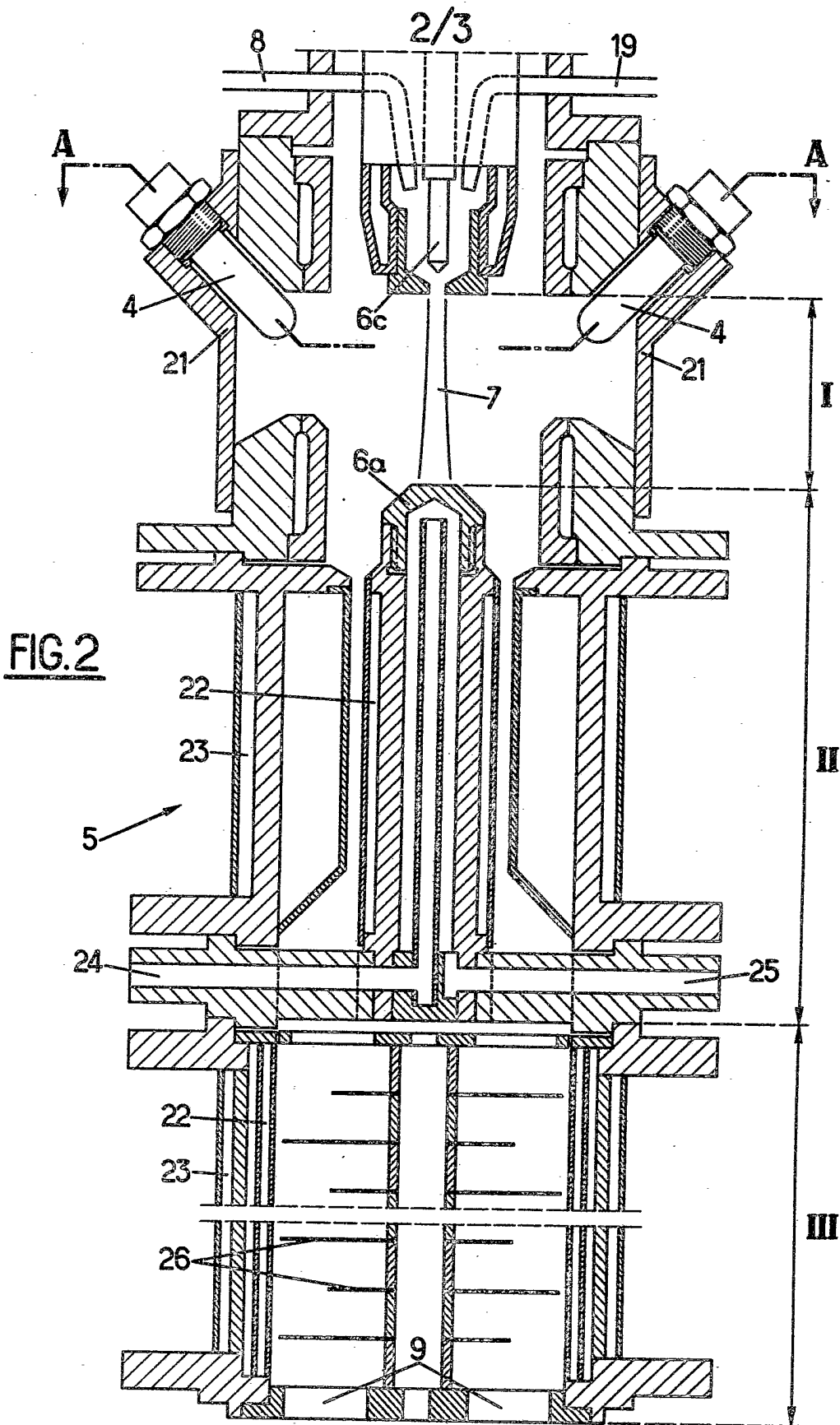


FIG.3

