

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
01 février 2018 (01.02.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/019489 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 45/42 (2006.01) C10G 65/06 (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01)

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/065380

(22) Date de dépôt international :

22 juin 2017 (22.06.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1657210 27 juillet 2016 (27.07.2016) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
(FR).

(72) Inventeurs : CHARRA, Cyprien ; 0251 B RUE MARCEL
MERIEUX, 69007 LYON (FR). MEKKI-BERRADA,
Adrien ; 0003 PL JEAN JAURES, 42000 ST ETIENNE
(FR). GOMEZ, Adrien ; 0107 CRS DOCTEUR LONG,
69003 LYON (FR). QUOINEAUD, Anne-Agathe ; 0012
AV DU CHATEAU, 69003 LYON (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF A PYROLYSIS GASOLINE FEEDSTOCK WITH A THREE-PHASE REACTOR IN THE PRESENCE OF A HEAVY PARAFFIN HYDROCARBON CUT

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE D'UNE CHARGE ESSENCE DE PYROLYSE AVEC UN REACTEUR TRIPHASIQUE EN PRESENCE D'UNE COUPE D'HYDROCARBURES PARAFFINIQUES LOURDE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the selective hydrogenation of a feedstock comprising a pyrolysis gasoline, carried out in a three-phase reactor in the presence of a heavy paraffin hydrocarbon cut to obtain an at least partially selectively hydrogenated C8- phase in gaseous form.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge comportant une essence de pyrolyse effectué dans un réacteur triphasique en présence d'une coupe lourde d'hydrocarbures paraffiniques de manière à obtenir une phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée sous forme gazeuse.



WO 2018/019489 A1

**PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE D'UNE CHARGE ESSENCE DE
PYROLYSE AVEC UN REACTEUR TRIPHASIQUE EN PRESENCE D'UNE
COUPE D'HYDROCARBURES PARAFFINIQUES LOURDE**

La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une
5 charge comportant une essence de pyrolyse effectué dans un réacteur triphasique,
souvent aussi appelé réacteur « slurry » selon la terminologie anglo-saxonne, en
présence d'une coupe lourde d'hydrocarbures paraffiniques.

Les divers procédés de pyrolyse tels que le vapocraquage, la viscoréduction ou la
cokéfaction conduisent à la formation d'essences, aussi appelées essences de
10 pyrolyse ou "pygas" selon la terminologie anglo-saxonne, qui ne satisfont pas aux
spécifications. Elles contiennent, en effet, en proportions variables des hydrocarbures
insaturés, instables et oxydables, tels que les alcadiènes ou les alkénylaromatiques ;
ces divers composés ont tendance à polymériser pour donner des gommes
intolérables pour l'utilisation ultérieure. En dehors de la possibilité de diluer fortement
15 ces essences dans des bases de carburant plus conformes, il y a la solution de
supprimer ces insaturations par hydrogénation.

Il existe actuellement deux voies pour la valorisation de ces essences, la première
comme carburant à haut indice d'octane, la seconde comme source de coupe riche
en hydrocarbures aromatiques.

20 Dans le premier cas, il est nécessaire d'éliminer sélectivement les composés
instables générateurs de gommes, sans pour autant diminuer son indice d'octane.
Actuellement, le procédé considéré comme le plus économique est l'hydrogénation
sélective des constituants dioléfiniques et alkényl-aromatiques en mono-oléfines et
alkyl-aromatiques correspondants sans pour autant hydrogéner les mono-oléfines et
25 les noyaux aromatiques. L'essence issue de l'hydrogénation sélective est ensuite
généralement de préférence soumise à une étape d'hydrodésulfuration.

Dans le deuxième cas, où l'on destine ces essences à l'extraction des aromatiques,
le traitement est plus complexe, il faut non seulement éliminer les composés

hautement insaturés, mais également les oléfines et les composés sulfurés. L'hydrodésulfuration de ces coupes de même que l'hydrogénation quasi complète des oléfines qu'elles contiennent s'opèrent en phase vapeur et requièrent des températures trop élevées pour que l'on puisse les réaliser sans polymériser les composées les plus instables et produire des gommes. Cette opération ne peut être réalisée que si on a pris soin d'éliminer les composés hautement insaturés, lors d'une première étape d'hydrogénation sélective réalisée en phase liquide, à basse température.

L'hydrogénation de l'essence de pyrolyse se fait alors classiquement en deux étapes, une première étape, aussi appelée HD1, visant l'hydrogénation sélective se déroule dans un réacteur lit fixe en phase liquide et une seconde étape, aussi appelée HD2, visant notamment l'hydrodésulfuration se déroule dans un autre réacteur lit fixe en phase gaz. Afin de pouvoir effectuer l'étape d'hydrodésulfuration HD2 en phase gaz, il est nécessaire de vaporiser l'effluent sortant de l'étape d'hydrogénation sélective HD1 effectuée en phase liquide, ce qui représentent des coûts supplémentaires en termes d'équipement et d'énergie. Il est courant de procéder à des séparations entre les deux étapes, par exemple en récupérant une fraction de tête (C5-) pour le pool essence et/ou le re-craquage, ou encore en extrayant une fraction de queue (C9+) pour réduire le débit de charge de l'étape d'hydrodésulfuration.

Un problème souvent rencontré dans un procédé d'hydrogénation sélective en lit fixe est la maîtrise thermique des réactions fortement exothermiques. En effet, les réactions d'hydrogénation sélective sont des réactions fortement exothermiques nécessitant généralement d'utiliser des trempes par l'intermédiaire de « boîte de trempe » (aussi appelé « quench » selon la terminologie anglo-saxonne) entre les lits catalytiques et/ou d'utiliser des catalyseurs passivés afin d'éviter les emballements thermiques qui peuvent entraîner une chute de sélectivité ou, dans le pire des cas, l'arrêt d'urgence de l'unité. De plus, le fait d'opérer en réacteur à lit fixe nécessite l'utilisation de supports catalytiques de diamètres relativement importants (>1mm) pour limiter les pertes de pression au sein du lit, ce qui pose des problèmes de

limitations diffusionnelles dans le grain, de désactivation progressive du catalyseur et de gommage du catalyseur qui nécessitent des régénérations régulières du lit catalytique et un deuxième réacteur lorsque le premier réacteur doit être réactivé ou régénéré pour opérer en continu lors de ces régénérations.

- 5 La présente invention concerne notamment la première étape, l'étape d'hydrogénation sélective (HD1) et propose de remédier à certains de ses désavantages en effectuant le procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse non pas dans un réacteur en lit fixe, mais dans un réacteur triphasique, souvent aussi appelé réacteur « slurry » selon la
- 10 terminologie anglo-saxonne, en présence d'une coupe d'hydrocarbures paraffiniques ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition final d'une phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée soutirée en tant que phase gazeuse du réacteur et contenant notamment les produits de la réaction d'hydrogénations sélective recherchés.
- 15 Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène caractérisé en ce que l'on opère dans un réacteur triphasique en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide, ledit procédé étant opéré à un ratio molaire
- 20 (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 120°C et 220°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) définie comme le rapport du débit volumique de la charge à 15°C sur le volume total de la zone réactionnelle, comprise entre 0,5 h⁻¹ et 100 h⁻¹ et à une pression comprise entre 1 MPa et 6,5 MPa, de manière à obtenir une phase C8- au
- 25 moins partiellement sélectivement hydrogénée qui est soutirée sous forme gazeuse du réacteur, ledit procédé étant opéré en présence d'une coupe d'hydrocarbures paraffiniques ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition final de la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée soutirée du réacteur sous forme gazeuse.

Selon une variante, la coupe d'hydrocarbures paraffiniques a un point d'ébullition initial supérieur à 150°C.

Selon une variante, la coupe d'hydrocarbures paraffinique contient des paraffines de nombre de carbone supérieur à C₁₁H₂₄.

- 5 Selon une variante, le catalyseur d'hydrogénation sélective à une taille comprise entre 1 et 1000 µm.

Selon une variante, la vitesse superficielle de liquide V_{sl} de la phase liquide est comprise entre 1 mm/s et 10 m/s.

- 10 Selon une variante, la concentration en catalyseur dans le réacteur triphasique par rapport à la charge est comprise entre 5% et 40 % pds.

- 15 Selon une variante, le procédé est effectué à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 1 et 2, à une température généralement comprise entre 160°C et 200°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise généralement entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et à une pression généralement comprise entre 2 MPa et 6 MPa.

Selon une variante, le catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un métal du groupe VIII sur un support poreux formé d'au moins un oxyde.

Selon une variante, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- 20 a) on introduit en continu ladite charge liquide, une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et la coupe d'hydrocarbures paraffiniques dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
- b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse C₈- au moins partiellement sélectivement hydrogénée,
- 25 c) on soutire du réacteur une suspension comprenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C₉+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective sous forme liquide et le catalyseur sous forme solide

et on introduit la suspension dans une zone de séparation de manière à séparer une phase contenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C9+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective et une phase concentrée en catalyseur.

- 5 Selon cette variante, au moins une partie de la phase concentrée en catalyseur est recyclée dans le réacteur triphasique.

Selon cette variante, la séparation de la suspension de l'étape c) comprend une décantation.

- 10 Selon une variante, la phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée est soumise à une hydrodésulfuration effectuée en phase gazeuse dans un réacteur en lit fixe en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration.

- 15 Selon cette variante, l'hydrodésulfuration est effectuée à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 0 et 500°C, à une pression comprise entre 2 et 8 MPa et à une vitesse volumique horaire, définie comme le rapport du débit volumique de la charge à 15°C sur le volume total du catalyseur, comprise entre 0,1 h⁻¹ et 80 h⁻¹

- 20 Par rapport à un procédé d'hydrogénation sélective fonctionnant en lit fixe, le procédé selon l'invention permet notamment d'apporter une meilleure maîtrise thermique des réactions fortement exothermiques, via une opération quasi-isotherme. En effet, le milieu liquide continu est homogénéisé par les flux gazeux et liquides entrant et sortant, ainsi que les phénomènes de convection et de diffusion. L'évacuation de la chaleur générée par les réactions est très largement favorisée par la conduction thermique de la phase liquide avec le faisceau de tubes caloporteurs
25 interne au réacteur dans lequel s'évapore un flux caloporteur. Ces deux phénomènes combinés permettent d'obtenir des profils quasi-isothermes et d'atteindre des températures moyennes de fonctionnement plus hautes qu'un procédé classique en lit fixe adiabatique, tout en s'affranchissant de l'utilisation de boîtes de trempe pour éviter les phénomènes d'emballement thermique. Contrairement au lit fixe, il n'y a

pas d'accumulation de chaleur dans le réacteur qui est donc proche d'un réacteur parfaitement agité.

Le fait d'effectuer le procédé d'hydrogénation sélective en présence d'une coupe d'hydrocarbures paraffiniques ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition final de la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée 5
soutirée du réacteur permet d'alourdir le mélange charge/produits dans le réacteur et de vaporiser, grâce aux températures moyennes de fonctionnement plus hautes générées par l'exothermie des réactions d'hydrogénation sélective, une phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée et contenant notamment les 10
produits de la réaction d'hydrogénation sélective recherchés alors que la coupe d'hydrocarbures paraffiniques ainsi que les composés C9+ de la charge ou de la réaction (de moindre valeur) restent dans la suspension du réacteur. Ceci présente l'avantage que la phase C8- sortant sous forme gazeuse du réacteur HD1 peut être directement utilisée dans l'étape d'hydrodésulfuration HD2 sans nécessité d'une 15
vaporisation intermédiaire, coûteuse en énergie et équipements.

De même, grâce aux températures moyennes de fonctionnement plus hautes, le catalyseur est plus actif, favorisant la cinétique de la réaction. Cela permet d'obtenir une meilleure déoléfination pour une même masse de catalyseur ce qui permet in fine de réduire la consommation de catalyseur et d'accroître la durée des temps de 20
cycle. Cette augmentation de déoléfination lors de l'étape d'hydrogénation sélective (HD1) permet également de réduire l'investissement sur la deuxième étape d'hydrodésulfuration (HD2) et améliore la protection des catalyseurs d'hydrodésulfuration fragiles à la présence d'oléfines insaturées.

De plus, le fait d'effectuer l'hydrogénation sélective dans un réacteur triphasique 25
dans lequel le remplacement du catalyseur peut être facilement effectué en continu ne requiert pas un deuxième réacteur en parallèle pour la régénération et/ou le déchargement du catalyseur utilisé.

De plus, le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention permet d'amener de la flexibilité lors de l'opération, tant en terme de coupes plus difficiles à traiter que de

changements de capacité. Une concentration plus importante de catalyseur peut en effet être aisément temporairement injectée dans le procédé pour compenser une évolution de la charge.

5 L'utilisation de réacteurs triphasique pour effectuer des réactions fortement exothermiques est connue, par exemple dans le domaine du procédé Fischer-Tropsch, dans lequel un gaz de synthèse (essentiellement du CO et de l'hydrogène) est injecté dans le réacteur en colonne à bulles et transformé en paraffines en présence d'un catalyseur.

10 Il est également connu (US2013/204055 et CN103044179) d'effectuer des procédés d'hydrogénation sélective dans un réacteur triphasique pour une charge gazeuse acétylénique C2 en présence d'un solvant.

Description détaillée

L'invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse en présence d'une phase gazeuse comprenant
15 de l'hydrogène caractérisé en ce que l'on opère dans un réacteur triphasique en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide, ledit procédé étant opéré à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 120°C et 220°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) définie comme le rapport du débit
20 volumique de la charge à 15°C sur le volume total de la zone réactionnelle, comprise entre 0,5 h⁻¹ et 100 h⁻¹ et à une pression comprise entre 1 MPa et 6,5 MPa, de manière à obtenir une phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée qui est soutirée sous forme gazeuse du réacteur, ledit procédé étant opéré en présence d'une coupe d'hydrocarbures paraffiniques ayant un point d'ébullition initial
25 supérieur au point d'ébullition final de la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée soutirée du réacteur sous forme gazeuse.

Plus particulièrement, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit en continu ladite charge liquide, une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et la coupe d'hydrocarbures paraffiniques dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
- 5 b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée,
- c) on soutire du réacteur une suspension comprenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C9+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective sous forme liquide et le catalyseur sous forme solide
- 10 et on introduit la suspension dans une zone de séparation de manière à séparer une phase contenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C9+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective et une phase concentrée en catalyseur.

Etape a)

- 15 La charge liquide injectée dans le réacteur triphasique est une charge comprenant une essence de pyrolyse. On entend par essence de pyrolyse une essence issue de divers procédés de pyrolyse tels que le vapocraquage, la viscoréduction et/ou la cokéfaction. De préférence, l'essence de pyrolyse est une essence de vapocraquage.
- 20 L'essence de pyrolyse correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0°C et 250°C, de préférence entre 10°C et 220°C. Les hydrocarbures insaturés à hydrogéner présents dans ladite essence de pyrolyse sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et
- 25 des composés indéniques (indène...).

L'essence de vapocraquage comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, une charge formée d'essence de pyrolyse a généralement une composition en % poids suivante: 5 à 15 % poids de paraffines, 50

à 65 % poids de composés aromatiques, 5 à 15% poids de mono-oléfines, 15 à 25 % poids de dioléfines, 2 à 8 % poids de composés alkénylaromatiques et de 20 à 300 ppm poids de soufre (partie par million), voire jusqu'à 2000 ppm poids de soufre pour certaines charges difficiles, l'ensemble des composés formant 100%.

- 5 La phase gazeuse introduite dans le réacteur triphasique peut être un mélange d'hydrogène et d'au moins un autre gaz, inerte pour la réaction selon le procédé de purification utilisé. Cet autre gaz peut, par exemple, être choisi dans le groupe formé par le méthane, l'éthane, le propane, le butane, l'azote, l'argon, le monoxyde de carbone (quelques ppm) et le dioxyde de carbone. Cet autre gaz est
- 10 préférentiellement du méthane ou du propane, et est plus préférentiellement exempt de monoxyde de carbone.

La proportion d'hydrogène dans la phase gazeuse est notamment de 90 % à 100 % en mole, et le plus souvent de 95 % à 99,99 % en mole, le complément à 100 % étant l'un ou plusieurs des gaz inertes précédemment cités.

- 15 Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, la phase gazeuse est constituée d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène est de préférence en faible excès par rapport à la valeur stœchiométrique permettant l'hydrogénation sélective des composés insaturés présents dans la charge d'hydrocarbures à l'exception des noyaux aromatiques.

- 20 Dans ce mode de réalisation, l'excès d'hydrogène est compris généralement entre 1 et 50% en poids, de préférence entre 1 et 30% en poids.

- La coupe d'hydrocarbures paraffiniques introduite dans le réacteur triphasique est une coupe lourde d'hydrocarbures paraffiniques ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition final de la phase C8- au moins partiellement
- 25 sélectivement hydrogénée soutirée du réacteur sous forme gazeuse. La présence de la coupe lourde dans le réacteur triphasique permet de vaporiser *in situ* la phase C8- recherchée alors que les composés non recherchés (C9+) et la coupe lourde reste sous forme liquide dans le réacteur.

Le point d'ébullition de la coupe d'hydrocarbures paraffiniques est de préférence supérieure à 150°C à la pression du fonctionnement du réacteur, de préférence comprise entre 170 et 350 °C, et de manière préférée comprise entre 180 et 250 °C.

5 La coupe d'hydrocarbures paraffiniques lourde peut être choisie parmi une coupe contenant des paraffines de nombre de carbone supérieur à C₁₁H₂₄, telles que l'eicosane (C₂₀H₄₂) ou le pentadecane (C₁₅H₃₂).

La coupe d'hydrocarbures paraffiniques est inerte aux réactions d'hydrogénation sélective. La coupe d'hydrocarbures paraffiniques est une coupe autre que la charge contenant l'essence de pyrolyse.

10 La charge liquide, la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et la coupe d'hydrocarbures paraffiniques sont alimentées en continu dans le réacteur triphasique contenant le catalyseur dispersé, de préférence par le fond du réacteur. Le réacteur triphasique est de préférence un réacteur en colonne à bulles. Avantageusement, le réacteur triphasique comprend un échangeur de chaleur, par
15 exemple un faisceau de tubes, afin de refroidir par un fluide caloporteur, par exemple de l'eau, le milieu réactionnel lors des réactions d'hydrogénation sélective qui sont exothermiques. Le fluide caloporteur traverse l'échangeur de chaleur, se réchauffe et s'évapore en partie, et est avantageusement évacué dans un ballon séparateur gaz/liquide, dans lequel on récupère le fluide caloporteur sous forme gazeuse, par
20 exemple de la vapeur d'eau, et le fluide caloporteur sous forme liquide, lequel est avantageusement recyclé pour être réinjecté dans l'échangeur de chaleur, la pression régulée au sein du ballon séparateur permet de fixer la température dans le réacteur. La température dans le réacteur est fixée de telle manière que la phase C₈-au moins partiellement sélectivement hydrogénée est soutirée du réacteur sous
25 forme gazeuse.

Le mélange réactionnel dans le réacteur triphasique est ainsi un mélange triphasique gaz (phase comprenant l'hydrogène et éventuellement des produits légers sélectivement hydrogénés), liquide (charge comprenant une essence de pyrolyse et produits sélectivement hydrogénés et la coupe d'hydrocarbures paraffiniques) et

solide (catalyseur d'hydrogénation et éventuellement des gommes). Le mélange réactionnel se présente sous la forme d'une phase continue, constitué par une suspension liquide/solide traversée par des bulles de gaz.

5 Au sein du réacteur triphasique, le mélange réactionnel est maintenu en agitation du fait de l'injection de tout ou partie du mélange gaz/liquide/solide par le fond du réacteur. Les conditions d'obtention d'une suspension homogène sont connues de l'homme de l'art. On utilisera généralement une vitesse superficielle liquide V_{sl} suffisante pour brasser le milieu réactionnel et ainsi homogénéiser la température au sein du milieu et mettre en suspension homogène le catalyseur solide dans la phase
10 liquide. Cette vitesse dépendra notamment des propriétés du solide (taille, masse, forme), et peut être comprise entre 1 mm/s (0,001 m/s) et 10 m/s, et de préférence entre 1 cm/s (0,01 m/s) et 0,5 m/s.

Les conditions opératoires au sein du réacteur triphasique permettent d'effectuer les réactions souhaitées, notamment l'hydrogénation sélective des composés
15 dioléfiniques, styréniques et indéniques.

Le procédé d'hydrogénation sélective est généralement effectué à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, plus préférentiellement entre 0,7 et 5, et de préférence entre 1 et 2. Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement
20 l'ensemble des composés polyinsaturés et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention est généralement mis en œuvre à une température allant de 120°C à 220°C, de préférence allant de 140 à 210°C, et de préférence allant de 160 à 200 °C.

25 La pression est de préférence comprise entre 1 et 6,5 MPa, plus préférentiellement comprise entre 1,5 et 6,5 MPa et encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 6 MPa.

La vitesse volumique horaire globale (VVH), définie comme le rapport du débit volumique de la charge fraîche à 15°C sur le volume total la zone réactionnelle, est généralement de 0,5 h⁻¹ à 100 h⁻¹, de préférence de 0,8 h⁻¹ à 50 h⁻¹ et encore plus préférentiellement comprise entre 1 et 6 h⁻¹. On entend par zone réactionnelle la zone contenant la suspension liquide/solide. Son volume est généralement inférieur au volume du réacteur triphasique en raison de la présence d'une phase gazeuse en tête du réacteur.

De manière préférée, on effectue le procédé d'hydrogénation sélective à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) généralement compris entre 1 et 2, à une température généralement comprise entre 160°C et 200°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise généralement entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et à une pression généralement comprise entre 2 MPa et 6 MPa.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est un catalyseur adapté à une mise en œuvre en réacteur triphasique : le catalyseur est finement divisé et se trouve sous forme de particules pouvant être dispersées dans la phase liquide.

Au niveau de sa composition chimique, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est un catalyseur connu de l'homme du métier pour un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge comprenant une essence de pyrolyse. Il peut préférentiellement comprendre au moins un métal du groupe VIII (classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001) correspondant aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC), plus préférentiellement le palladium, le platine ou le nickel. On peut également utiliser un catalyseur à base de nickel de Raney.

Le métal du groupe VIII peut être dispersé de façon homogène au sein du support. Lorsque le métal du groupe VIII est le palladium ou le platine, la teneur en palladium ou platine est comprise entre 0,01 et 2 % poids de la masse du catalyseur, de préférence de 0,03 et 0,8 % en poids.

Lorsque le métal du groupe VIII est le nickel, la teneur en nickel est comprise entre 1 et 65 % poids de la masse du catalyseur, de préférence entre 5 et 50 % poids et plus préférentiellement entre 7 et 40 % poids.

Les valeurs « % poids » se basent sur la forme élémentaire du métal du groupe VIII.

- 5 Le catalyseur comprend notamment un support poreux formé d'au moins un oxyde simple choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de titane (TiO_2), la cérine (CeO_2) et la zircone (ZrO_2). De manière préférée, ledit support est choisi parmi les alumines, les silices et les silices-alumines.

- 10 Le support poreux peut notamment se présenter sous forme de billes ou d'une poudre issue ou non d'un procédé de concassage ou de broyage.

- Typiquement, pour une mise en œuvre en réacteur triphasique, le catalyseur est finement divisé et se trouve sous forme de particules. Généralement, la taille du catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention peut être comprise entre 1 et 1000 micromètres (1 mm), de préférence elle est comprise
15 entre 80 et 500 micromètres (μm), de manière préférée entre 100 et 400 micromètres (μm).

- De préférence, le catalyseur utilisé peut comprendre, en outre, au moins un agent dopant appartenant à la colonne IB du tableau périodique, qui peut être de préférence choisi dans le groupe formé par l'or, l'argent et le cuivre, et plus
20 préférentiellement l'argent. Il peut également comprendre de l'étain.

De préférence, le catalyseur d'hydrogénation sélective comprend, en outre, au moins un métal sélectionné dans le groupe constitué par les alcalins et les alcalino-terreux.

La catalyseur peut également comprendre du silicium ou du bore.

- 25 La concentration en catalyseur dans le réacteur triphasique par rapport à la charge est généralement compris entre 5% et 40 % poids ; de préférence entre 10 % et 30 % poids.

Préalablement à une utilisation dans un procédé d'hydrogénation sélective, les catalyseurs d'hydrogénation sélective subissent généralement au moins un traitement réducteur, éventuellement suivi d'une passivation, généralement au soufre.

5 Etape b)

En tête du réacteur, on soutire une phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée et l'hydrogène non réagi.

Cette phase gazeuse traverse avantageusement un échangeur de chaleur, puis un four afin de la réchauffer.

- 10 La phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée sortant sous forme gazeuse du réacteur triphasique peut être directement utilisée dans l'étape d'hydrodésulfuration (HD2) sans nécessité d'une distillation intermédiaire (équeutage des C9+), coûteuse en énergie et équipements.

Etape c)

- 15 On soutire du réacteur une suspension comprenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C9+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective sous forme liquide et le catalyseur sous forme solide.

La suspension peut également en outre comprendre de la charge non convertie ainsi que des composants gazeux dissous tels que des faibles quantités de C8- et/ou de
20 l'hydrogène.

La suspension soutirée est avantageusement introduite dans une zone de séparation de manière à séparer une phase contenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C9+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective et une phase concentrée en catalyseur, et éventuellement une phase gazeuse C8- au
25 moins partiellement sélectivement hydrogénée et de l'hydrogène non réagi.

La zone de séparation peut comprendre notamment des moyens de séparation gaz/liquide ou gaz/liquide et solide, par exemple un ballon séparateur, ainsi que des moyens de séparation liquide/solide, par exemple un décanteur, un hydrocyclone, ou un filtre.

- 5 Avantageusement, la suspension soutirée du réacteur est soumise à un dégazage (par exemple dans un ballon séparateur de gaz), puis introduite dans un décanteur permettant de séparer une phase contenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C₉+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective d'une phase concentrée en catalyseur. La phase contenant la coupe d'hydrocarbures
- 10 paraffiniques et des composés C₉+ du décanteur est ensuite avantageusement soumise à une filtration puis évacuée afin de réduire ainsi le débit de la charge allant à l'étape d'hydrodésulfuration.

- La phase concentrée en catalyseur est évacuée du fond du décanteur et peut être au moins en partie recyclée dans le réacteur triphasique. La phase concentrée en
- 15 catalyseur peut être injectée en mélange avec la charge liquide et/ou la phase gazeuse et/ou la coupe d'hydrocarbures paraffiniques contenant de l'hydrogène ou séparément.

Avant ce recyclage, tout ou partie de la phase concentrée en catalyseur peut être soumis à une régénération et/ou réjuvénation du catalyseur.

- 20 La régénération du catalyseur peut notamment être effectuée à une température allant de 200 à 480°C, avec une montée progressive par rampes de la température, sous azote, et avec des ajouts successifs de vapeur d'eau (steam stripping selon la terminologie anglo-saxonne) et d'oxygène (combustion). Le catalyseur est ensuite réactivé sous hydrogène, et éventuellement avec ajout de molécules soufrées, pour
- 25 reprendre son état initial.

La réjuvénation du catalyseur (hot hydrogen stripping selon la terminologie anglo-saxonne) peut notamment être effectuée à une température allant de 200 à 450°C, avec une montée progressive par rampes de la température, sous azote et hydrogène.

Le catalyseur régénéré et/ou réjuvené peut ensuite être réintroduit dans le réacteur triphasique.

Selon une autre variante, la suspension soutirée du réacteur est soumise à un dégazage (par exemple dans un ballon séparateur de gaz), puis directement
5 recyclée dans le réacteur triphasique (sans passage dans le décanteur).

Hydrodésulfuration de la phase gazeuse C8-

La phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée issue du réacteur triphasique (étape b) est avantageusement chauffée et introduite dans le réacteur d'hydrodésulfuration (HD2), de préférence en présence de la phase
10 gazeuse comprenant de l'hydrogène issue du réacteur triphasique.

L'hydrodésulfuration (HD2) est effectuée dans des conditions opératoires connues par l'homme du métier. On opère généralement à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, plus préférentiellement entre 0,7 et 5, et de préférence entre 1 et 2. L'hydrodésulfuration
15 est généralement mise en œuvre à une température allant de 0°C à 500°C, de préférence allant de 100 à 450°C, et de préférence allant de 200 à 400 °C.

La pression est de préférence comprise entre 2 et 8 MPa, plus préférentiellement comprise entre 2,5 et 7,5 MPa et encore plus préférentiellement comprise entre 3 et 7 MPa.

20 La vitesse volumique horaire globale (VVH), définie comme le rapport du débit volumique de la charge fraîche à 15°C sur le volume total du catalyseur, est généralement de 0,1 h⁻¹ à 80 h⁻¹, de préférence de 0,4 h⁻¹ à 40 h⁻¹ et encore plus préférentiellement comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹.

Le catalyseur utilisé dans l'hydrodésulfuration est un catalyseur connu par l'homme
25 du métier. Le catalyseur est généralement un catalyseur supporté ayant une phase active comprenant un métal du groupe VIB et/ou groupe VIII, de type NiMo ou CoMo ou encore NiW ou CoW. Le catalyseur est généralement utilisé sous forme sulfuré. Le catalyseur comprend notamment un support poreux formé d'au moins un oxyde

simple choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de titane (TiO_2), la cérine (CeO_2) et la zircone (ZrO_2). De manière préférée, ledit support est choisi parmi les alumines, les silices et les silices-alumines.

5 Le support poreux peut notamment se présenter sous forme de billes, d'extrudés (par exemples trilobes ou quadrilobes), de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, le support se présente sous forme de billes ou d'extrudés.

10 Typiquement, pour une mise en œuvre en réacteur en lit fixe, la taille du catalyseur utilisé dans l'hydrodésulfuration est de l'ordre de quelques millimètres, généralement supérieure à 1 mm, généralement entre 1,5 et 4 mm.

L'effluent sortant du réacteur d'hydrodésulfuration est chaud et permet de réchauffer par un échangeur de chaleur la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée issue du réacteur triphasique.

15 L'effluent ainsi refroidi est ensuite avantageusement soumis à une séparation permettant de séparer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et les produits légers de la réaction, d'une phase liquide comprenant notamment les produits recherchés, notamment une coupe C8- riche en aromatiques. Une partie de la phase liquide comprenant les produits peut être utilisée en tant que fluide de
20 trempe dans le réacteur d'hydrodésulfuration.

La phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi est avantageusement purifiée et recyclée dans le réacteur d'hydrodésulfuration HD2. Selon une autre variante, la phase comprenant l'hydrogène purifiée peut également être recyclée dans le réacteur triphasique HD1.

25 La figure 1 illustre le procédé selon l'invention.

La charge liquide comprenant une essence de pyrolyse (1) est mélangée avec une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène (3) et une coupe d'hydrocarbures paraffiniques (4) ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition finale

de la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée soutirée sous forme gazeuse via la ligne (23) du réacteur triphasique (7). Le mélange est ensuite introduit via la ligne (5) dans le réacteur triphasique (7) dans lequel se trouve un catalyseur d'hydrogénation sélective sous forme de particules finement divisées. La charge liquide, la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et la coupe d'hydrocarbures paraffiniques peuvent aussi être injectées séparément dans le réacteur, sans mélange préalable.

Avantageusement, le réacteur triphasique (7) comprend un échangeur de chaleur (9), par exemple un faisceau de tubes, afin de refroidir par injection via la ligne (13) d'un fluide caloporteur (11), par exemple de l'eau, le milieu réactionnel lors des réactions d'hydrogénation sélective qui sont exothermiques. Le fluide caloporteur traverse l'échangeur de chaleur, se réchauffe et s'évapore en partie, et est évacué par la ligne (15) dans un ballon séparateur gaz/liquide (17), dans lequel on récupère le fluide caloporteur sous forme gazeuse, par exemple de la vapeur d'eau, via la ligne (19) et le fluide caloporteur sous forme liquide via la ligne (21), lequel est avantageusement recyclé dans la ligne (13) pour être réinjecté dans l'échangeur de chaleur (9), la pression régulée au sein du ballon séparateur (17) permet de fixer la température dans le réacteur.

La suspension contenant notamment la coupe d'hydrocarbures paraffiniques, le catalyseur, des composés C9+ de la charge ou de la réaction, et éventuellement une partie de la coupe C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée est évacuée du réacteur (7) par la ligne (33) et est introduite dans une zone de séparation Z (cadre de ligne pointillée dans la figure 1) comprenant par exemple un ballon de séparation de gaz (35), un décanteur (41) et un filtre (45). Avantageusement, tel qu'illustré à la figure 1, la suspension est introduite par la ligne (33) dans un ballon séparateur (35) permettant d'effectuer un dégazage et de séparer une phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée (C8-) ainsi que l'hydrogène non réagi évacués par la ligne (37), de la suspension qui est évacuée par la ligne (47). La phase gazeuse évacuée par la

ligne (37) est avantageusement dirigée vers la ligne (23) de soutirage de la phase gazeuse C8- du réacteur (7), en amont de l'échangeur (71).

5 Au moins une partie de la suspension contenant notamment la coupe d'hydrocarbures paraffiniques, le catalyseur, des composés C9+ de la charge ou de la réaction, et éventuellement une partie de la coupe C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée, évacuée du ballon de séparation (35) par la ligne (47) est dirigée vers un décanteur (41) dans lequel on obtient par décantation : dans sa sortie inférieure (53) une phase liquide concentrée en catalyseur, et dans sa sortie supérieure (43) une phase liquide contenant notamment la coupe d'hydrocarbures
10 paraffiniques et des composés C9+ de la charge ou de la réaction, et une faible quantité de solides non décantés.

La phase liquide concentrée en catalyseur est évacuée du fond du décanteur par la ligne (53) et est pompée au moyen d'équipement (55), tel que par exemple une pompe, dans le réacteur via la ligne (57).

15 Avantageusement, tout ou partie de la phase liquide concentrée en catalyseur peut être soutiré par la ligne (59) afin d'enlever du catalyseur (usé) et/ou de procéder à une régénération et/ou réjuvenation du catalyseur.

Le catalyseur régénéré et/ou réjuvené peut ensuite être réintroduit via la ligne (61). Si besoin, du catalyseur frais peut également être introduite via la ligne (61).

20 La phase contenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C9+ de la charge ou de la réaction et une faible quantité de solides non décantés est évacuée de la partie supérieure du décanteur par la ligne (43), traverse éventuellement un filtre (45) afin d'éliminer les éventuelles particules de catalyseur restantes (et les gommages) puis est évacuée via la ligne (47).

25 En tête du réacteur (7), une ligne (23) permet d'évacuer la phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée et l'hydrogène non réagi. Cette phase gazeuse est éventuellement mélangée avec la phase gazeuse provenant de la

ligne 37, puis traverse avantageusement un échangeur de chaleur (71), puis un four (73) afin d'être réchauffée.

La phase gazeuse C8- est ensuite introduite via la ligne (75) dans le réacteur d'hydrodésulfuration HD2 (77) en lit fixe dans lequel s'effectue l'hydrogénation des composés sulfurés mais aussi l'hydrogénation quasi complète des oléfines restantes. L'effluent du réacteur d'hydrodésulfuration sortant via la ligne (79) est dirigé vers l'échangeur de chaleur (71) afin de refroidir l'effluent tout en préchauffant la phase gazeuse C8-.

L'effluent du réacteur d'hydrodésulfuration ainsi refroidi est ensuite dirigé vers un condenseur (81) entraînant la condensation d'une partie des composés les plus lourds, qui sont séparés dans un ballon séparateur (83). Ce ballon permet de séparer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et les produits non-condensable de la réaction, évacuée par la ligne (85), d'une phase liquide comprenant le produit recherché, notamment une coupe riche en aromatiques recherchés, évacuée par la ligne (87). Une partie de la phase liquide comprenant les aromatiques peut être utilisée en tant que trempe liquide dans le réacteur d'hydrodésulfuration, avantageusement injectée entre deux lits fixes via la ligne (89).

La phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi de la ligne (85) est avantageusement soumise à une purification (91), par exemple un lavage aux amines, afin de se débarrasser de l'H₂S formé et d'autres impuretés produits lors de l'hydrodésulfuration. La phase gazeuse comprenant l'hydrogène purifié est avantageusement recyclée via la ligne (93), comprimée dans le compresseur (95) et introduite via la ligne 23 dans le réacteur d'hydrodésulfuration. Selon une autre variante, la phase comprenant l'hydrogène purifié peut également être recyclée dans le réacteur triphasique (non représentée).

Exemples

Exemple 1 selon l'art antérieur

Cet exemple selon l'art antérieur illustre un procédé d'hydrogénation sélective effectué en lit fixe employant deux réacteurs en parallèle et dans lequel un seul
5 réacteur est utilisé pendant que l'autre réacteur est réactivé ou régénéré.

Une charge d'essence de pyrolyse « PyGas » ayant une valeur MAV de 210 (MAV pour Maleic Anhydride Value selon la terminologie anglo-saxonne, mesure en teneur en dioléfines) et un indice de brome de 81 (mesure en teneur en oléfines), contenant 2,5% de styrène (et 6% de composés styréniques C9+), a été traitée par
10 un procédé d'hydrogénation selon l'art antérieur, dans les conditions opératoires suivantes :

- Débit de charge : 175 t/h
- Composition de la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène: 95% H₂, 5% CH₄
- 15 - Débit total d'hydrogène : 3,5 t/h (H₂+CH₄)
- VVH, définie comme le rapport du débit volumique de charge fraîche à 15°C au volume de lit catalytique : 1,5h⁻¹
- Volume de catalyseur de 97 tonnes dans un réacteur de 3300 mm diamètre (1° réacteur principal)
- 20 - Réserve de catalyseur de 97 tonnes dans un réacteur de 3300 mm diamètre (2° réacteur principal)
- Débit de recycle : 300 t/h
- Débit de trempe : 300 t/h
- Pression absolue en entrée réacteur : 3 MPa (30 bars)
- 25 - Température en entrée réacteur : 60°C
- Température moyenne dans le réacteur : 100°C

L'objectif dans cette étape est d'abaisser la teneur en styrène (et a fortiori la plupart des dioléfinés qui sont plus faciles à hydrogéner) à 0,5 %pds en sortie du réacteur. On obtient en sortie une MAV de 1, et un IBr de 40.

5 Dans ce mode de réalisation, un seul réacteur est utilisé pour l'hydrogénation. 100% de la conversion souhaitée en styrène doit donc être effectuée dans ce réacteur.

Cette première étape procédé appelée « HD1 » nécessite donc, selon le présent exemple, une masse de 194 tonnes de catalyseur frais, répartie sur deux réacteurs de 97 tonnes, pour traiter la charge aux spécifications désirées. La durée de cycle estimée du catalyseur étant de 6 mois, les 194 tonnes de catalyseurs répartis sur
10 deux réacteurs permettent un traitement de la charge pendant un an.

Une seconde étape est nécessaire pour purifier l'effluent et le valoriser en benzène, toluène et xylènes. Cette seconde étape, appelée « HD2 », est opérée en phase gaz, les conditions opératoires sont les suivantes :

- Débit de charge hydrocarbure partiellement hydrogéné : 175 t/h
- 15 - Débit d'hydrogène : 3 t/h
- VVH, définie comme le rapport du débit volumique de charge fraîche à 15°C au volume de catalyseur : 3 h⁻¹
- Volume de catalyseur de 70 m³ dans un réacteur de 3500 mm diamètre
- Débit de recycle d'hydrogène : 25 t/h
- 20 - Débit de quench : 30 t/h
- Pression absolue en entrée réacteur : 2,9 MPa (29 bars)
- Température en entrée réacteur : 260°C

L'objectif dans cette seconde étape est d'abaisser la teneur en soufre total à 0,5 ppm pds et la teneur en oléfines à un indice de brome de 2, en sortie du réacteur, afin
25 d'atteindre les spécifications nécessaires pour la valorisation de la fraction BTX (benzene, toluene, xylene). Afin de pouvoir opérer la seconde étape en phase gaz, il a été nécessaire de chauffer et vaporiser l'effluent de la première étape, au moyen

d'équipements (four, échangeurs) et de consommations énergétiques supplémentaires.

Exemple 2 selon l'invention

La même charge oléfinique que celle traitée dans l'exemple 1 (comparatif) a été
5 traitée par un procédé d'hydrogénation selon l'invention, comprenant un réacteur à
colonne à bulles dit « slurry » avec une boucle de recycle sur laquelle est opéré un
moyen de séparation liquide/solide permettant de récupérer l'effluent partiellement
hydrogéné sélectivement. Une masse de catalyseur inférieure de 81% (18 t au lieu
de 97 t) à celle utilisée dans les réacteurs de l'exemple 1 est présente dans le
10 réacteur à colonne à bulles, mise en mouvement par les flux d'essence de pyrolyse
frais et partiellement hydrogéné, de la coupe paraffinique lourde et de gaz constitué
partiellement d'hydrogène, à des vitesses superficielles de gaz et de liquide
respectivement de 30 et de 4 cm/s. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Débit de charge : 175 t/h
- 15 - Volume de coupe paraffinique lourde : 5 m³
- Composition de la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène: 95% H₂, 5% CH₄
- Débit total d'hydrogène : 5 t/h (H₂+CH₄)
- VVH, définie comme le rapport du débit volumique de charge fraîche à 15°C
20 au volume de zone réactionnelle : 4 h⁻¹
- Masse de catalyseur de 18 tonnes dans un réacteur de 3300 mm de diamètre
- Réserve de catalyseur de 18 tonnes pour l'appoint/régénération de catalyseur
sur une durée de 12 mois
- Débit de recycle : 140 t/h
- 25 - Pression absolue en entrée réacteur : 1 MPa (10 bars)
- Température en entrée réacteur : 60°C
- Température moyenne dans le réacteur : 180°C

L'objectif dans cet étape est de maintenir une performance équivalente à celle de l'exemple 1) en terme d'hydrogénation des dioléfines (MAV), et en particulier du styrène, dont la teneur doit être inférieure à 0,5%pds en sortie. A iso-performance le procédé selon l'invention permet une meilleure utilisation du catalyseur car tous les sites actifs sont utilisés pour la réaction, et la meilleure maîtrise thermique permet d'opérer à des températures plus élevées (180 contre 100°C en moyenne) sans crainte d'emballement thermique, grâce à l'échangeur interne et à la présence d'une coupe paraffinique lourde qui maintient une présence liquide.

De plus, tout en obtenant la même MAV de sortie que l'exemple 1), on obtient un IBr plus faible : 20 contre 40 dans l'exemple 1), ce qui correspond à une déoléfination 23% meilleure. Ainsi l'étape suivante de déoléfination et désulfuration (HD2) est facilitée de 50%.

Par ailleurs, le fonctionnement en continu inhérent à la technologie de l'exemple 2 permet d'étendre la durée de cycle, car celle-ci n'est pas limitée par la désactivation du catalyseur, contrairement à l'exemple 1).

L'effluent gaz de cette première étape « HD1 » peut être directement injecté dans la seconde étape « HD2 » sans besoin d'équipement intermédiaire pour le vaporiser, ce qui constitue un coût énergétique important dans le procédé classique. Cette seconde étape est nécessaire pour purifier l'effluent et le valoriser en benzène, toluène et xylènes. Elle est opérée en phase gaz et les conditions opératoires sont les suivantes :

- Débit de charge hydrocarbure C8- partiellement hydrogéné : 140 t/h
- Débit d'hydrogène : 2t/h
- VVH, définie comme le rapport du débit volumique de charge fraîche à 15°C au volume de catalyseur : 3 h-1
- Volume de catalyseur de 50 m3 dans un réacteur de 2500 mm diamètre
- Débit de recycle d'hydrogène : 25 t/h
- Débit de quench : 30 t/h

- Pression absolue en entrée réacteur : 2.9 MPa (29 bars)
- Température en entrée réacteur : 260°C

L'objectif dans cette seconde étape de l'exemple 2 est d'abaisser la teneur en soufre total à 0,5 ppm pds et la teneur en oléfines à un indice de brome de 2, en sortie du réacteur, afin d'atteindre les spécifications nécessaires pour la valorisation de la fraction BTX (benzene, toluene, xylene).

Les avantages de ce procédé d'hydrogénation sélective d'une charge comportant une essence de pyrolyse effectué dans un réacteur en colonne à bulles (première étape « HD1 ») puis en lit fixe phase gaz (seconde étape « HD2 ») sont donc nombreux puisqu'ils permettent :

- Une réduction de plus de 80% de la charge catalytique sur la première étape (18 tonnes annuelles contre 194 tonnes annuelles pour le procédé classique) et de plus de 25% de la charge catalytique sur la seconde étape (50 tonnes annuelles contre 70 tonnes annuelles pour le procédé classique)
- Une forte réduction du nombre des réacteurs (1 réacteur en colonne à bulles contre 2 réacteurs à lit fixe)
- Une température de réacteur isotherme et maîtrisée par la circulation des fluides, et par l'échangeur de chaleur interne.
- Une meilleure intégration thermique entre les deux étapes d'hydrogénation, grâce à la vaporisation du produit de la première étape au sein du premier réacteur.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène caractérisé en ce que l'on opère dans un réacteur triphasique en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide, ledit procédé étant opéré à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 120°C et 220°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) définie comme le rapport du débit volumique de la charge à 15°C sur le volume total de la zone réactionnelle, comprise entre 0,5 h⁻¹ et 100 h⁻¹ et à une pression comprise entre 1 MPa et 6,5 MPa, de manière à obtenir une phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée qui est soutirée sous forme gazeuse du réacteur, ledit procédé étant opéré en présence d'une coupe d'hydrocarbures paraffiniques ayant un point d'ébullition initial supérieur au point d'ébullition final de la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée soutirée du réacteur sous forme gazeuse.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la coupe d'hydrocarbures paraffiniques a un point d'ébullition supérieur à 150°C.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe d'hydrocarbures paraffinique contient des paraffines de nombre de carbone supérieur à C₁₁H₂₄.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur d'hydrogénation sélective à une taille comprise entre 1 et 1000 µm.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la vitesse superficielle de liquide Vsl de la phase liquide est comprise entre 1 mm/s et 10 m/s.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la concentration en catalyseur dans le réacteur triphasique par rapport à la charge est comprise entre 5% et 40 % poids.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel est effectué à un
5 ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 1 et 2, à une température généralement comprise entre 160°C et 200°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise généralement entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et à une pression généralement comprise entre 2 MPa et 6 MPa.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur
10 d'hydrogénation sélective comprend un métal du groupe VIII sur un support poreux formé d'au moins un oxyde.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant les étapes suivantes :
 - a) on introduit en continu ladite charge liquide, une phase gazeuse comprenant
15 de l'hydrogène et la coupe d'hydrocarbures paraffiniques dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
 - b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée,
 - 20 c) on soutire du réacteur une suspension comprenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des composés C9+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective sous forme liquide et le catalyseur sous forme solide et on introduit la suspension dans une zone de séparation de manière à séparer une phase contenant la coupe d'hydrocarbures paraffiniques et des
25 composés C9+ issus de la charge ou de la réaction d'hydrogénation sélective et une phase concentrée en catalyseur.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel au moins une partie de la phase concentrée en catalyseur est recyclée dans le réacteur triphasique.

11. Procédé selon les revendications 9 ou 10, dans lequel la séparation de la suspension de l'étape c) comprend une décantation.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée est soumise à
5 une hydrodésulfuration effectuée en phase gazeuse dans un réacteur en lit fixe en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel
10 l'hydrodésulfuration est effectuée à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 0 et 500°C, à une pression comprise entre 2 et 8 MPa et à une vitesse volumique horaire, définie comme le rapport du débit volumique de la charge à 15°C sur le volume total du catalyseur, comprise entre 0,1 h⁻¹ et 80 h⁻¹.

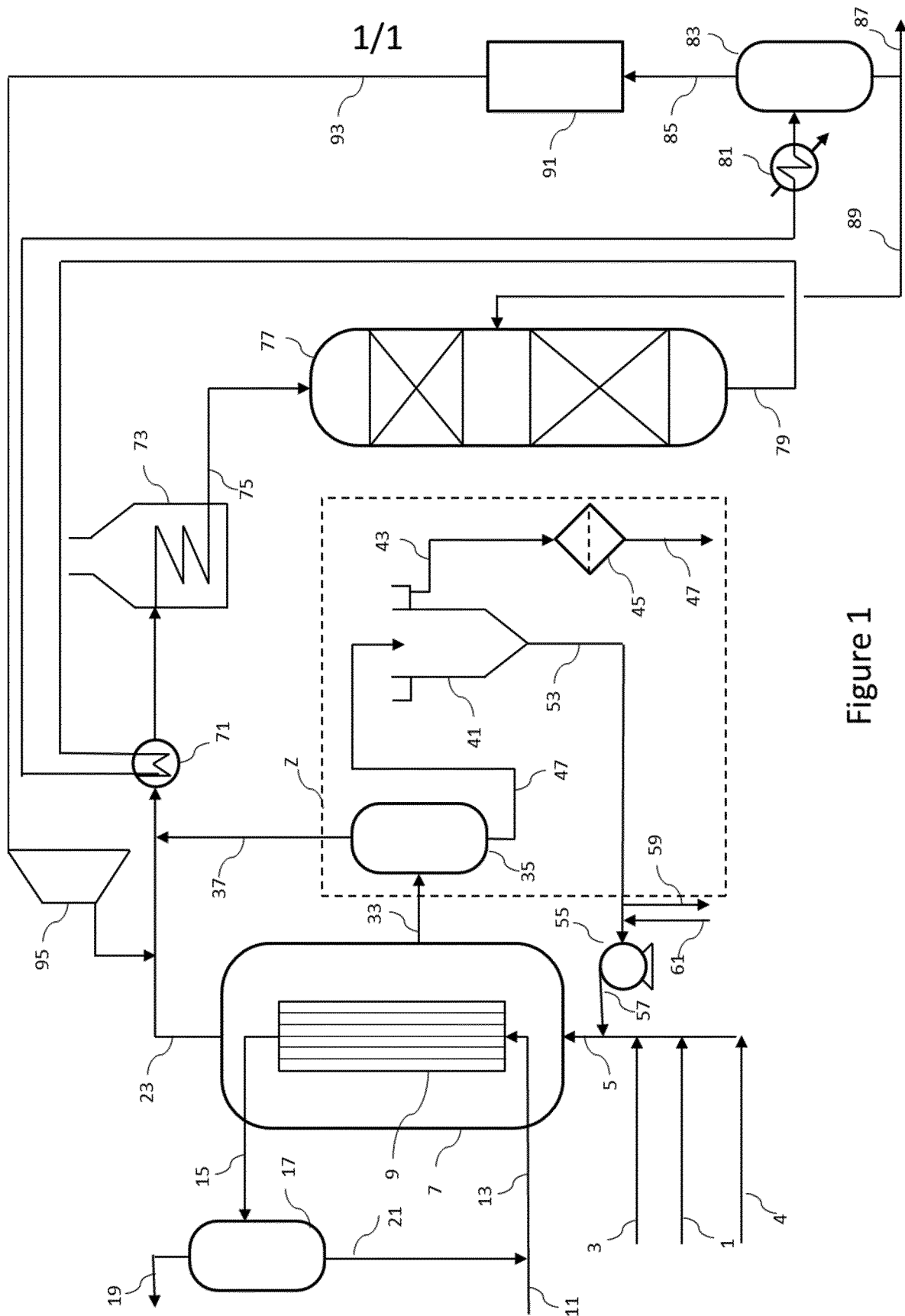


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/065380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G45/42 C10G45/02 C10G65/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103 805 253 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 21 May 2014 (2014-05-21) paragraphs [0020], [0028], [0030]; claims 1,3,4,6,8,11 -----	1-13
A	US 2013/211163 A1 (DIEHL FABRICE [FR] ET AL) 15 August 2013 (2013-08-15) the whole document -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2017

Date of mailing of the international search report

28/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Gzil, Piotr

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/065380

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 103805253	A	21-05-2014	NONE	

US 2013211163	A1	15-08-2013	BR 112013002162 A2	20-09-2016
			EP 2598613 A1	05-06-2013
			FR 2963359 A1	03-02-2012
			KR 20130099017 A	05-09-2013
			US 2013211163 A1	15-08-2013
			WO 2012022849 A1	23-02-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/065380

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G45/42 C10G45/02 C10G65/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 103 805 253 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 21 mai 2014 (2014-05-21) alinéas [0020], [0028], [0030]; revendications 1,3,4,6,8,11 -----	1-13
A	US 2013/211163 A1 (DIEHL FABRICE [FR] ET AL) 15 août 2013 (2013-08-15) le document en entier -----	1-13
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 18 juillet 2017	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/07/2017	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Gzil, Piotr	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/065380

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103805253	A	21-05-2014	AUCUN	

US 2013211163	A1	15-08-2013	BR 112013002162 A2	20-09-2016
			EP 2598613 A1	05-06-2013
			FR 2963359 A1	03-02-2012
			KR 20130099017 A	05-09-2013
			US 2013211163 A1	15-08-2013
			WO 2012022849 A1	23-02-2012
