

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 516 931

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 22018

(54) Procédé de conversion d'une matière carbonée en hydrocarbures paraffiniques inférieurs et hydrocarbures aromatiques monocycliques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 G 1/06 // C 07 C 9/02, 15/02; C 10 J 3/00.

(22) Date de dépôt..... 23 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 21 du 27-5-1983.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. — FR.

(72) Invention de : André Deschamps et Sigismond Franckowiak.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

-1-

L'invention concerne un procédé de production d'hydrocarbures fluides (gazeux et liquides) par hydropyrolyse de matériaux carbonés solides tels que le charbon, le lignite, la tourbe.

5 Le procédé le plus ancien de traitement de ces matières premières en vue d'obtenir des hydrocarbures liquides ou gazeux est la pyrolyse. Cette technique présente les inconvénients de fournir un faible rendement en hydrocarbures fluides, par ailleurs de mauvaise qualité, et un rendement élevé en résidu solide difficilement valorisable sauf dans
10 le cas du coke métallurgique.

De nombreuses améliorations ont été proposées à ce principe de base.

Tout d'abord, il a été proposé d'améliorer la qualité des hydrocarbures
15 produits par la pyrolyse au moyen d'une hydrogénéation catalytique.

Une amélioration de la qualité et du rendement en hydrocarbures fluides a également été revendiquée par utilisation d'un chauffage rapide de la matière carbonée (pyrolyse éclair) suivi d'une trempe afin d'éviter
20 les réactions de polymérisation des hydrocarbures insaturés formés. Les brevets US 4 085 030, 4 141 794 et 4 229 185 décrivent un mode de réalisation de cette technique par mise en contact de la matière carbonée avec un recyclage de résidu solide préalablement chauffé par combustion partielle.

25

Enfin, il a été montré que la présence d'hydrogène sous pression, au cours de la pyrolyse rapide (hydropyrolyse éclair) de la matière carbonée, diminue notablement la quantité de résidu solide et permet d'obtenir des proportions plus élevées en hydrocarbures aliphatiques et
30 aromatiques légers. De nombreux brevets décrivent différents modes de réalisation de cette technique. Ainsi le chauffage rapide de la matière carbonée peut être obtenu par préchauffage du courant d'hydrogène dans un four, ou par injection d'oxygène dans le courant d'hydrogène, comme décrit dans les brevets US 3 960 700 et 4 225 414, ou bien encore par
35 recyclage de résidu solide préalablement chauffé par combustion partielle, comme indiqué dans le brevet US 3 855 070. Ce résidu solide peut

également servir à fabriquer l'hydrogène par réaction avec de la vapeur d'eau, comme indiqué dans les brevets US 4 162 959 et 4 166 786.

Malgré toutes ces améliorations, les rendements en hydrocarbures fluides 5 restent faibles, notamment les rendements en hydrocarbures aromatiques monocycliques, comme le benzène, le toluène et les xylènes (BTX), qui présentent la plus grande valeur commerciale.

Ainsi dans le cas des charbons, les rendements en liquide se situent entre 10 5 et 15 % en poids de la matière carbonée de départ, alors que la production de résidu solide n'est jamais inférieure à 40 % et plus souvent comprise entre 50 et 60 %. Par ailleurs les solutions technologiques apportées au problème du chauffage rapide de la charge de charbon sont lourdes et/ou dispendieuses sur le plan énergétique.

15

Le procédé de l'invention remédié à ces inconvénients et permet de convertir avec un rendement élevé un matériau carboné solide, tel que le charbon, en hydrocarbures légers, notamment méthane, éthane et hydrocarbures aromatiques monocycliques.

20

Le procédé comprend les étapes suivantes :

a) On mélange la matière carbonée avec une huile de recyclage hydrogénée, de rapport atomique H/C d'au moins 1/1, obtenue à l'étape (f), et 25 on maintient le mélange résultant au contact d'un gaz renfermant de l'hydrogène à une température de 350 à 470 °C, pendant au moins 5 minutes, sous une pression partielle d'hydrogène d'au moins 20 bars.

b) On traite le produit de l'étape (a) pendant 0,1 à 60 secondes par 30 un gaz réducteur comprenant de l'hydrogène, à une température de 600 à 1000 °C, sous une pression d'au moins 20 bars, ledit gaz réducteur provenant au moins en partie de l'étape (d) et étant introduit à une température d'au moins 900°C.

c) On fractionne le produit de l'étape (b) de manière à recueillir séparément (i) au moins une fraction de résidu solide carboné, (ii) au moins 35 une fraction d'hydrocarbures paraffiniques inférieurs et d'hydrocarbures

aromatiques monocycliques distillant normalement, au moins en majeure partie, au-dessous de 150 °C, et (iii) au moins une fraction d'hydrocarbures distillant normalement, au moins en majeure partie, au-dessus de 150 °C.

5

(d) On traite la fraction (i) de résidu solide carboné par l'oxygène et la vapeur d'eau, dans les conditions de l'oxyvapogazéification du carbone, pour la convertir au moins en partie en un gaz réducteur comprenant de l'hydrogène et on envoie au moins une partie de ce gaz réducteur

10 à l'étape (b), à une température d'au moins 900°C.

(e) On traite la fraction d'hydrocarbures (iii) de l'étape (c) par l'hydrogène, en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation, dans des conditions d'hydrogénéation, jusqu'à obtention d'un rapport atomique H/C des

15 hydrocarbures de ladite fraction d'au moins 1/1 et

(f) On renvoie à l'étape (a) au moins une partie de la fraction hydrogénée d'hydrocarbures obtenue à l'étape (e), en tant qu'huile de recyclage hydrogénée.

20

Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport aux techniques décrites dans l'art antérieur.

Ainsi, le fait d'utiliser, dans l'étape d'hydropyrolyse (b) et éventuellement aussi dans l'étape de préchauffage (a), le gaz réducteur brut provenant de la zone de gazéification du résidu (d), au lieu d'hydrogène, permet d'éviter les étapes, coûteuses en investissements et en énergie, de conversion du CO de ce gaz par la vapeur d'eau et d'épuration de l'hydrogène. En plus la chaleur sensible contenue dans le gaz

25 réducteur sortant du gazéifieur à une température de 900 à 1500 °C est mise à profit pour porter à la température désirée la charge de charbon et d'huile de recyclage dans le réacteur d'hydropyrolyse, ce qui résoud le problème du chauffage rapide de la charge avec un minimum de dépenses d'investissements et d'énergie. Enfin le recyclage, après hydrogénéation,

30 de la fraction lourde des hydrocarbures produits, permet de diminuer notablement la quantité de résidu solide formé dans l'étape d'hydro-

35

pyrolyse et d'obtenir avec un rendement élevé des hydrocarbures légers, principalement méthane, éthane et benzène.

Une description plus détaillée du procédé de l'invention qui est illustré par le schéma de la Figure 1, est donnée ci-après à titre d'exemple non limitatif de réalisation.

Le charbon finement broyé est introduit par la ligne 1 dans le mélangeur 4 en même temps qu'une huile de recyclage hydrogénée (ligne 3). Un catalyseur pulvérisé, bien qu'il ne soit pas indispensable, peut également être introduit par la ligne 2. Le rapport pondéral huile de recyclage charbon dépend de la sévérité de l'étape d'hydropyrolyse puisque, selon un mode opératoire préféré, au moins 50 % et mieux, la totalité des hydrocarbures produits, de point d'ébullition supérieur à 150 °C, est recyclée. Ce rapport est usuellement compris entre 0,5 et 5, de préférence entre 0,8 et 2.

La suspension est ensuite envoyée par la ligne 5 dans le préchauffeur 7 avec un appoint d'hydrogène ou de gaz réducteur brut provenant de la zone de gazéification, introduit par la ligne 6. Le mélange résultant est porté à une température de 350 à 470 °C, de préférence 420 à 460 °C, sous une pression d'au moins 20 bars, par exemple 20 à 200 bars, pendant un temps pouvant varier largement, par exemple entre 5 et 120 minutes.

Cette opération, qui s'apparente à la technique connue d'hydroliquefaction du charbon en présence d'un solvant donneur d'hydrogène, a pour effet de préchauffer la charge du réacteur d'hydropyrolyse mais aussi d'assurer la dépolymérisation et la dissolution d'une partie du charbon et un certain hydrocraquage de ses constituants dans des conditions de non cokéfaction. On a intérêt à opérer à la pression la plus élevée possible. Cependant l'intégration de cette étape dans l'ensemble du procédé conduit généralement à opérer à une pression voisine et légèrement supérieure à celle de l'étape suivante d'hydropyrolyse. L'emploi d'un catalyseur d'hydrogénéation, injecté par la ligne 2, est également favorable. Bien que tous les composés connus pour leurs propriétés hydrogénantes, tels que ceux de vanadium, de tungstène, de molybdène, de

-5-

fer, de cobalt et/ou de nickel soient utilisables, on préfère les composés à base de fer, tels que les oxydes, les sulfures et les sulfates qui, en raison de leur faible prix de revient, ne nécessitent pas de recyclage.

5

Le mélange gaz-liquide-solide préchauffé est envoyé, sans séparation, par la ligne 8 dans le réacteur d'hydropyrolyse 9 où il rencontre le gaz réducteur brut introduit par la ligne 10 à une température de 900 à 1500 °C. Ce réacteur fonctionne de préférence dans des conditions auto-
10 thermiques à une température de 600 à 1000 °C, de préférence 650 à 800 °C, sous une pression de 20 à 150 bars. La température peut être maintenue dans la plage désirée par réglage des températures et des débits des alimentations. Différents types de réacteurs peuvent être utilisés, en particulier les réacteurs à lit fluidisé ou à lit entraîné mettant
15 en oeuvre des circulations de particules solides. On peut aussi, compte tenu de la possibilité de chauffer la charge par contact direct avec le gaz réducteur chaud, utiliser un réacteur du type pyrolyse éclair constitué par un dispositif de mélange des alimentations et une chambre de réaction vide. Le temps de séjour des réactifs dans le réacteur est
20 compris entre 0,1 et 60 secondes, de préférence entre 0,5 et 20 secondes. Bien entendu, l'hydropyrolyse peut être effectuée en utilisant un courant d'hydrogène purifié à la place du gaz de synthèse brut. On préfère cependant cette dernière solution pour des raisons d'économie évidentes.

25

L'effluent du réacteur d'hydropyrolyse, évacué par la ligne 11, est séparé dans l'hydrocyclone 12 ou dans tout autre appareil de séparation gaz-solide, en un courant gazeux renfermant les hydrocarbures produits et un résidu carboné solide renfermant les cendres. Un refroidissement
30 partiel du gaz peut être effectué avant ce séparateur, en évitant toutefois la condensation d'hydrocarbures liquides.

Le résidu carboné est véhiculé par la ligne 13, sous forme solide sèche ou sous forme d'une suspension dans de l'eau, vers le réacteur 17 de
35 gazéification par réaction avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène introduits respectivement par les lignes 15 et 16. La gazéification est

-6-

effectuée de préférence à une pression voisine et légèrement supérieure à celle de l'étape d'hydropyrolyse, ce qui permet d'injecter directement les gaz chauds, à une température d'environ 900 à 1500 °C, dans le réacteur 9 par l'intermédiaire des lignes 18 et 10, après séparation au moins partielle des cendres dans le séparateur 19. Celles-ci sont évacuées par la ligne 20. Tout procédé d'oxyvapogazéification assurant un bon taux de transformation de la matière carbonée du résidu peut être utilisé, par exemple les systèmes à lit fluidisé, à flux entraîné ou à bain fondu.

10

On peut aussi intégrer dans un même réacteur les zones d'hydropyrolyse de la charge charbon-huile de recyclage et d'oxyvapogazéification du résidu carboné, par exemple avec un système de lits fluidisés circulants.

15

L'effluent gazeux d'hydropyrolyse sortant du séparateur de résidu carboné 12 par la ligne 14 est refroidi au voisinage de la température ordinaire dans l'échangeur 21 et séparé dans le ballon 22 en un flux gazeux essentiellement constitué de méthane, éthane, hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et hydrogène sulfuré, évacué par la ligne 23 et un flux d'hydrocarbures liquides évacué par la ligne 24.

20

Le courant gazeux est fractionné par des méthodes connues dans l'absorbeur 25 en un flux de gaz acides 26, composé de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré et un flux 27, contenant le méthane, l'éthane, l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Ce mélange gazeux peut être fractionné par cryogénie pour récupérer séparément ou en mélange ses constituants et recycler au moins en partie l'hydrogène et le monoxyde de carbone à l'étape 7 de préchauffage de la charge. On peut aussi le traiter sur un catalyseur assurant l'hydrogénolyse de l'éthane et des traces d'autres hydrocarbures en méthane et la méthanation du monoxyde de carbone pour obtenir un gaz naturel de substitution essentiellement constitué de méthane.

25

Le courant d'hydrocarbures liquides véhiculé par la ligne 24 est détendu et séparé dans la colonne de distillation 28 en une fraction C_3-C_4 (ligne 33), une fraction essence légère renfermant une proportion élevée

de benzène, toluène et xylènes, soutirée par la ligne 29, et une fraction lourde constituée principalement d'hydrocarbures aromatiques poly-nucléaires, qui est envoyée par la ligne 30 au réacteur d'hydrogénéation catalytique 31 avant d'être recyclée par la ligne 3 à l'empâtement de la 5 charge de charbon. Un appont d'hydrogène est effectué par la ligne 32.

L'hydrogénéation est effectuée en présence de catalyseurs du type de ceux utilisés pour l'hydrogénéation, l'hydrodésulfuration ou l'hydrocraquage des fractions pétrolières et constitués, par exemple, de composés du Co, Mo, Ni et/ou W déposés sur des supports d'alumine, de silice ou de silice-alumine, disposés en lit fixe ou mobile ou en lit bouillonnant. On peut aussi utiliser des catalyseurs "solubles" ou très finement dispersés dans la charge, par exemple des catalyseurs obtenus par mise en contact d'un composé de Mo, W, V, Ni, Co et/ou Fe avec un 10 trialkylaluminium. La sévérité du traitement est ajustée pour porter 15 le rapport atomique H/C du liquide à une valeur comprise entre 1 et 1,4, de préférence entre 1,05 et 1,25.

Les conditions opératoires sont généralement une température de 300 à 20 450 °C, une pression de 50 à 150 bars, un appont d'hydrogène de 0,5 à 2 Nm³/Kg de charge, une vitesse spatiale, comptée par rapport à la charge liquide, de 0,1 à 2 volumes/volume/heure.

En variante, on peut intervertir les appareils 28 et 31 de manière à 25 réaliser l'hydrogénéation catalytique sur la fraction liquide totale séparée en 22, puis séparer par distillation la coupe essence légère. On peut aussi séparer par distillation, en plus de la coupe essence, un distillat moyen et ne recycler à l'empâtement que la fraction lourde, par exemple celle de température initiale de distillation supérieure à 220 30 °C.

EXEMPLES 1 à 8

Des tests comparatifs ont été effectués sur une unité de laboratoire 35 pour démontrer que l'hydropyrolyse d'un charbon empâté dans une huile de recyclage préalablement hydrogénée dans les conditions faisant

l'objet de l'invention, conduit à un meilleur rendement en hydrocarbures légers, principalement méthane, éthane et benzène, et à un rendement plus faible en résidu carboné solide que l'hydropyrolyse directe du même charbon.

5

L'unité de laboratoire utilisée est représentée de manière simplifiée sur la Figure 2.

Elle comporte un réacteur d'hydropyrolyse 41 constitué par un tube de 10 3 mm de diamètre intérieur, enroulé sur un cylindre métallique chauffé électriquement. Des tubes de différentes longueurs peuvent être utilisés pour réaliser des temps de séjour différents.

Un système de conduites et de vannes permet d'injecter dans ce réacteur :

- D'une part un gaz réducteur synthétique renfermant en volume 33 % d'hydrogène, 33 % de monoxyde de carbone, 17 % de dioxyde de carbone et 17 % de vapeur d'eau, préchauffé à 450 °C dans le four 42.

20

- D'autre part, soit du charbon pulvérisé par l'intermédiaire de la trémie 43 et du courant d'hydrogène 50 (Cas A), soit une suspension de charbon en poudre dans une huile hydrogénée provenant d'une opération précédente (Cas B).

25

Dans ce dernier cas la suspension pompée depuis le réservoir 44 peut être préchauffée dans le four 45 en mélange avec de l'hydrogène arrivant par la ligne 46. Le temps de séjour de la suspension dans le préchauffeur est de 1 heure environ.

30

Les produits sortant du réacteur 41 passent dans un séparateur de particules solides 47 où est collecté le résidu carboné contenant les cendres, puis, après refroidissement dans le condenseur 51, dans un collecteur de produits liquides 48. Les gaz s'échappent par la ligne 49 après détente. L'ensemble de l'unité fonctionne à la même pression aux pertes de charge près.

-9-

Pendant la durée d'un essai de 1 à 3 heures, tous les produits sont récupérés, mesurés et analysés pour établir le bilan matière de l'opération. Les hydrocarbures liquides récupérés dans le collecteur 48 sont fractionnés par distillation en une coupe essence légère de point d'ébullition inférieur ou égal à 150 °C et une coupe lourde utilisable pour préparer la charge d'un autre essai.

Les caractéristiques du charbon utilisé sont présentées dans le Tableau I.

10

TABLEAU I

Humidité % Poids : 2,2

Cendres % Poids : 7,4

15 Matières volatiles % Poids : 35

Analyse élémentaire de la matière organique pure (sec et sans cendres)

	C	H	S	N	O
% Poids	83,3	5,4	0,6	1,1	9,6
Granulométrie	0,05 à 0,1 mm				

20

Les conditions opératoires et les résultats de quelques essais sont présentés dans le Tableau II. Les rendements en produits sont exprimés en % poids de la matière carbonée pure (charbon considéré sec et sans cendres).

25

L'huile utilisée pour la mise en suspension du charbon dans les essais du type cas B provient d'un lot moyen d'huile récupérée au cours d'essais précédents d'hydropyrolyse de charbon, duquel on a retiré par distillation la coupe essence légère de point d'ébullition inférieur à 150 °C. Cette huile a été utilisée telle quelle (Essai 7) et après hydrogénéation catalytique (Essais 4,5,6,8) à 380 °C, sous une pression de 95 bars, en présence d'un catalyseur de nickel-tungstène sur alumine.

La comparaison des résultats des essais 1,2,3 (Cas A) et 4,5,6 (Cas B) montre que l'hydropyrolyse du charbon, effectuée après préchauffage dans une huile de recyclage hydrogénée, conduit à la formation d'une quantité

-10-

beaucoup plus faible de résidu carboné solide que l'hydropyrolyse directe du charbon, toutes choses égales par ailleurs.

La comparaison des essais 5 et 7 montre que l'hydrogénéation préalable
5 de l'huile d'empâtement est nécessaire pour diminuer notablement la quantité de résidu carboné solide formé dans l'hydropyrolyse.

La comparaison des essais 5 et 8 montre que le préchauffage de la suspension de charbon dans l'huile hydrogénée doit être effectué dans l'intervalle de température recommandé pour permettre une réduction notable
10 de la quantité de résidu carboné solide formé dans l'hydropyrolyse.

Enfin la comparaison des essais 4,5,6 montre que la sévérité de l'hydro-
pyrolyse peut être ajustée par réglage de la température et ou du temps
15 de séjour, de manière à produire sensiblement la quantité d'huile lourde ayant servi à la mise en suspension du charbon. Dans ce cas (Essai 5), on peut considérer que la totalité des produits légers provient de l'hydropyrolyse du charbon, ce qui donne un rendement de conversion du charbon en hydrocarbures légers (C_1 à C_4) et essence de 76,3 % en poids
20 au lieu de 32,9 % dans le cas de l'hydropyrolyse directe du charbon dans les mêmes conditions.

TABLEAU II

N° d'essai		Cas A			Cas B			8
		1	2	3	4	5	6	
<u>Conditions opératoires</u>								
- Gaz réducteur (NL/h)	150	150	150	150	150	150	150	150
- H ₂ appoint (ligne 46 ou 50) (NL/h)	75	75	75	75	75	75	75	75
- Charbon (compté sec, sans cendres) (g/h)	100	100	100	100	100	100	100	100
- Huile hydrogénée recyclée (g/h)	-	-	-	120	120	120	120	120
- H/C atomique	-	-	-	-	1,2	1,2	1,2	1,2
- % Poids de la charge	-	-	-	-	54,5	54,5	54,5	54,5
- Température du préchauffeur 45 (°C)	-	-	-	-	450	450	450	450
- Température max. du réacteur 41 (°C)	720	755	850	720	755	850	755	755
- Pression (bar)	90	90	90	90	90	90	90	90
- Temps de séjour réacteur 41 (sec.)	8	8	3	8	8	3	8	8
<u>Distribution des produits en % Poids de la charge charbon + huile</u>								
- CH ₄	9,5	13,3	23,2	7,1	13,1	28,3	6,3	9,1
- C ₂	9,1	11,2	12,8	8,2	11,4	18,6	6,5	8,6
- C ₃ -C ₄	0,8	0,4	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1	0,2
- Essence légère < 150 °C dont benzène % Poids	6,2	8	7,5	7,1	10	9,4	4,1	7,2
- Huile lourde > 150 °C	82	87	93	83	88	94	86	86
- Résidu carboné solide	13,5	12	9	65	54	32	63	55
	60	54	45,8	11,4	10,2	12,7	19,1	17,7
<u>Distribution des produits en % Poids du charbon sec, sans cendres</u>								
- Résidu carboné solide	60	54	45,8	25	22,4	28	42	39
- hydrocarbures légers (CH ₄ + C ₂ , C ₃ , C ₄ + essence)	25,6	32,9	43,6	76,3				

REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion d'une matière carbonée solide en hydrocarbures paraffiniques inférieurs et hydrocarbures aromatiques monocycliques, comprenant les étapes suivantes :
 - 5 a) On mélange la matière carbonée avec une huile de recyclage hydrogénée, de rapport atomique H/C d'au moins 1/1, obtenue à l'étape (f) et on maintient le mélange résultant au contact d'un gaz renfermant de l'hydrogène à une température de 350 à 470 °C, pendant au moins 5 minutes, sous une pression partielle d'hydrogène d'au moins 20 bars,
 - 10 b) On traite le produit de l'étape (a), pendant 0,1 à 60 secondes, par un gaz réducteur comprenant de l'hydrogène à une température de 600 à 1000 °C, sous une pression d'au moins 20 bars, ledit gaz réducteur provenant au moins en partie de l'étape (d), et étant introduit à une température d'au moins 900°C.;
 - 15 c) On fractionne le produit de l'étape (b) de manière à recueillir séparément (i) au moins une fraction de résidu solide carboné, (ii) au moins une fraction d'hydrocarbures paraffiniques inférieurs et d'hydrocarbures aromatiques monocycliques distillant normalement, au moins en majeure partie, au-dessous de 150 °C, et (iii) au moins une fraction d'hydrocarbures distillant normalement, au moins en majeure partie, au-dessus de 150 °C;
 - 20 d) On traite la fraction (i) de résidu solide carboné par l'oxygène et la vapeur d'eau, dans les conditions de l'oxyvapogazification du carbone, pour la convertir au moins en partie en un gaz réducteur comprenant de l'hydrogène et on envoie au moins une partie de ce gaz réducteur à l'étape (b);
 - 25 e) On traite la fraction d'hydrocarbures (iii) de l'étape (c) par l'hydrogène, en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation, dans des conditions d'hydrogénéation, jusqu'à obtention d'un rapport atomique H/C des hydrocarbures de ladite fraction d'au moins 1/1, et
 - 30 f) On renvoie à l'étape (a) au moins une partie de la fraction hydrogénée

d'hydrocarbures obtenue à l'étape (e), en tant qu'huile de recyclage hydrogénée.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le gaz contenant de 5 l'hydrogène de l'étape (a) est constitué par une partie du gaz réducteur produit à l'étape (d).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le rapport atomique H/C de l'huile hydrogénée obtenue à l'étape (e) et recyclée à l'étape (a) est de 1,05 à 1,25 et le rapport pondéral huile de recyclage/10 matière carbonée de l'étape (a) est compris entre 0,5:1 et 5:1.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel un catalyseur renfermant au moins un composé de vanadium, tungstène, 15 molybdène, fer, cobalt et/ou nickel est présent à l'étape (a).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les conditions de l'étape (b) sont maintenues pendant 0,5 à 20 secondes, la température étant de 650 à 800 °C.

20

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le gaz réducteur introduit à l'étape (b) est le gaz réducteur brut provenant de l'étape (d) et ce gaz est introduit à une température de 900 à 1500 °C.

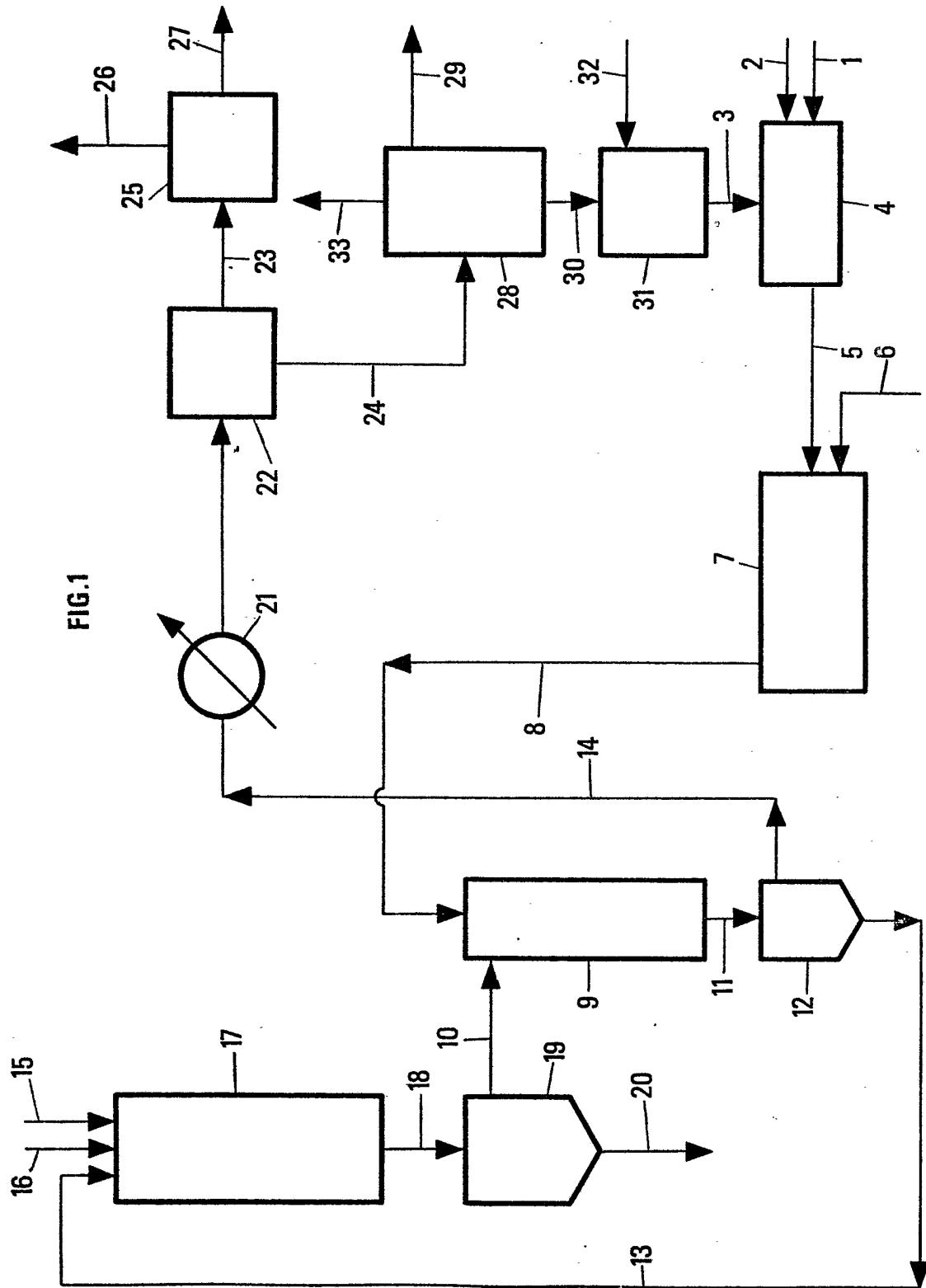
25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel les conditions des étapes du procédé sont mutuellement choisies de manière à produire une quantité de fraction (iii), à l'étape (c), sensiblement égale à la quantité d'huile de recyclage utilisée à l'étape (a).

30 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on effectue le fractionnement de l'étape (c) de manière à recueillir ensemble les fractions (ii) et (iii), on soumet l'ensemble de ces deux fractions à l'étape (e), on sépare une fraction d'hydrocarbures paraffiniques inférieurs et d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, distillant normalement, au moins en majeure partie, au-dessous de 150 °C, d'une fraction d'hydrocarbures distillant normalement, au moins en majeure partie,

-14-

au-dessus de 150 °C et on renvoie seulement cette dernière fraction à l'étape (a), comme huile de recyclage hydrogénée.

PL.I.2



PL-II-2

