

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 883 005

②① N° d'enregistrement national : 05 02369

⑤① Int Cl⁸ : C 10 G 67/06 (2006.01)

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.03.05.

③⑦ Priorité :

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

⑦② Inventeur(s) : BARTHELET KARINE, EUZEN
PATRICK, DULOT HUGUES et BOURGES PATRICK.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.09.06 Bulletin 06/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

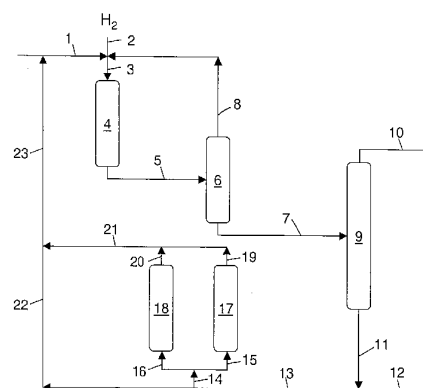
⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE D'HYDROCRAQUAGE AVEC RECYCLAGE COMPRENANT L'ADSORPTION DE COMPOSES
POLYAROMATIQUES DE LA FRACTION RECYCLÉE SUR ADSORBANT A BASE DE SILICE-ALUMINE A
TENEUR LIMITÉE EN MACROPORES.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé amélioré d'hydrocra-
quage possédant une étape d'élimination de composés po-
lyaromatiques d'au moins une partie de la fraction recyclée
par adsorption sur un adsorbant particulier à base d'alumi-
ne-silice à teneur limitée en macropores.



FR 2 883 005 - A1



Domaine de l'invention

L'invention concerne l'élimination des composés polyaromatiques (PNA) dans le domaine des procédés d'hydrocraquage.

Description de l'art antérieur

5 Un procédé d'hydrocraquage est un procédé de conversion de charges lourdes (température d'ébullition des hydrocarbures supérieure, en général, à 380°C) issues de la distillation sous vide. Il fonctionne à haute température et sous pression élevée d'hydrogène et permet d'obtenir des produits de très bonne qualité car riches en composés paraffiniques et naphéniques et avec très peu d'impuretés. Cependant, ce procédé présente plusieurs
10 inconvénients : il est, de par sa consommation d'hydrogène, coûteux et il ne possède pas un rendement très élevé (30 à 40 % de la charge non convertie). Il semble donc intéressant de mettre en place une boucle de recyclage. Néanmoins, ce recyclage conduit à une accumulation de composés polyaromatiques (appelés PNA) qui se forment lors du passage de la charge sur le catalyseur d'hydrocraquage et à terme à la formation de coke sur ce
15 même catalyseur. Ceci entraîne une perte de capacité, voire une désactivation totale du catalyseur (empoisonnement des sites d'adsorption et blocage des pores). Par ailleurs, plus la taille de ces molécules augmente et plus leur solubilité devient faible : au-delà d'une certaine taille critique, elles précipitent et se déposent sur les parties froides des installations comme la tuyauterie et les pompes, ce qui génère des problèmes de transfert de chaleur au
20 niveau des échangeurs et réduit leur efficacité.

Pour éviter ces problèmes, la solution la plus simple est la mise en place d'une purge de déconcentration sur la boucle de recyclage (US 3,619,407, US 4,961,839). L'inconvénient de cette technique est qu'elle entraîne une diminution du rendement du procédé de quelques points de conversion. Le problème technique posé est donc de mettre au point une
25 technique alternative qui assurerait l'élimination sélective, partielle ou totale, des PNA du résidu recyclé.

Les molécules polyaromatiques¹ (ou PNA) sont des molécules constituées d'un assemblage de noyaux aromatiques (présence également possible d'un ou plusieurs cycles saturés), substitués ou non par des groupements alkyles. De par leur masse moléculaire
30 élevée, il s'agit de composés très peu volatiles et souvent solides à température ambiante. Enfin, leur forte aromaticité et l'absence de substituants polaires sur les cycles entraînent une très faible solubilité de ces molécules dans l'eau ou dans les alcanes. Cette solubilité

¹ Julius Scherzer; A.J.Gruia *Hydrocracking Science and Technology*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1996; Chapter 11, pp 200-214.

diminue encore davantage quand le nombre et la longueur des chaînes latérales alkyles deviennent plus faibles.

Les PNA sont parfois classés en plusieurs catégories en fonction de leur nombre de noyaux : les PNA légers possédant 2 à 6 noyaux, les PNA lourds contenant 7 à 10 noyaux et enfin les PNA dont le nombre de cycles dépasse 11. Il est communément admis que les charges en entrée d'hydrocraqueur contiennent principalement des PNA légers. Après passage sur la catalyseur d'hydrocraquage, on observe d'une part une concentration plus élevée de ces molécules mais également la présence de PNA lourds qui sont les molécules les plus nuisibles pour le procédé d'hydrocraquage (dépôt sur le catalyseur et dans l'unité / précurseurs de formation de coke). Ces derniers peuvent être formés soit par condensation de deux ou plusieurs PNA légers, soit par déshydrogénation de composés polycycliques plus grands, soit par cyclisation des chaînes latérales préexistantes sur les PNA suivie d'une déshydrogénation. Par la suite des réactions de combinaisons ou de dimérisations des PNA lourds peuvent avoir lieu entraînant la formation de composés à plus de 11 noyaux.

La formation de ces PNA lourds dépend de la composition de la charge (plus elle est lourde et plus elle contient de précurseurs de PNA lourds) mais également de la température du réacteur. Plus celle-ci est élevée et plus la déshydrogénation et la condensation seront favorisées d'où la formation plus importante de PNA lourds. Cet effet de la température est d'autant plus marqué que le taux de conversion est élevé.

Pour la détection et l'analyse des PNA, plusieurs options sont possibles². Néanmoins, comme il s'agit souvent de mélanges de PNA, il est préférable de séparer au préalable les différentes molécules. Pour cela, on utilise la chromatographie en phase liquide (HPLC). Puis, la détection, l'identification et le dosage des PNA peuvent se faire soit par absorption UV soit par fluorescence. Il s'agit de méthodes spécifiques des PNA et donc sensibles mais elles ne permettent pas toujours de détecter tous les PNA (fiabilité quantitative moyenne). Des analyses directes par spectrométrie de masse ou IR sont également envisageables mais elles sont plus difficiles de mise en œuvre et d'exploitation.

Plusieurs méthodes de retrait des PNA de la fraction recyclée ont déjà été proposées dans la littérature : précipitation suivie d'une filtration, hydrogénation et/ou hydrocraquage catalytique ou adsorption sur solide poreux.

La précipitation des PNA est provoquée via l'ajout de flocculant (brevet US 5,232,577) et/ou une baisse de la température (brevet US 5,120,426) et est suivie d'une décantation ou d'une centrifugation et d'une séparation de phases. Il s'agit d'une technique efficace mais qui

² Milton L.Lee; Milos V.Novotny; Keith D.Bartle *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*; Academic Press, Inc.: London, **1981**.

semble peu adaptée à un procédé d'hydrocraquage fonctionnant en continu à cause des temps de séjours élevés nécessaires soit pour la précipitation elle-même soit pour la décantation des PNA et de la probable cristallisation de paraffines aux basses températures appliquées.

- 5 L'hydrogénation catalytique des PNA (US 4,411,768, US 4,618,412, US 5,007,998 et US 5,139,644) permet la réduction de la teneur en PNA mais pas leur élimination complète. De plus, elle nécessite des conditions assez sévères de températures et de pression. Donc, bien que compatible avec un procédé d'hydrocraquage fonctionnant en continu, elle ne correspond pas, à l'heure actuelle, à une solution très rentable.
- 10 L'adsorption est une méthode efficace et qui selon le solide et les conditions opératoires choisis est compatible avec un hydrocraqueur fonctionnant en continu. De fait, il s'agit de la solution la plus fréquemment envisagée comme le montre le nombre important de brevets qui ont été déposés à ce sujet. Ils recouvrent plusieurs configurations de procédés. La zone d'adsorption peut être mise en place soit avant soit après l'hydrocraqueur. Dans le
- 15 premier cas, il s'agit de prétraiter la charge (US 4,775,460) et d'en éliminer les précurseurs de PNA. Néanmoins, étant donné que les PNA se forment principalement lors du passage sur le catalyseur d'hydrocraquage, l'intérêt de cette solution est limité. Il est, au contraire, utile de chercher à réduire, voire à éliminer les PNA de la fraction qui va être recyclée sur le catalyseur pour éviter que ces molécules ne grossissent et ne s'accumulent. Là encore,
- 20 plusieurs positionnements de la zone d'adsorption sont envisageables : en sortie d'un premier SHP situé avant la tour de distillation (US 4,954,242, US 5,139,646) ou à la sortie de la tour de distillation sur une ligne où passe la totalité ou seulement une partie de la fraction recyclée (US 4,447,315, US 4,775,460, US 5,124,023, US 5,190,633, US 5,464,526, US 6,217,746 / WO02/074882). Cette seconde solution est la meilleure. En effet, en positionnant
- 25 la zone d'adsorption après et non avant la zone de fractionnement le volume de charge à traiter est beaucoup plus faible. Selon les brevets, la zone d'adsorption et notamment la nature de l'adsorbant est plus ou moins détaillée. D'une manière générale, tous les adsorbants classiques connus sont cités : gel de silice, charbon actif, alumine activée ou non, gel de silice / alumine, argile, gel de polystyrène, acétate de cellulose, tamis moléculaire
- 30 (zéolithe). Parmi tous ces solides, les plus adaptés semblent être les charbons actifs, les aluminés et les silices amorphes. De plus, il est souvent mentionné que les solides choisis doivent avoir un volume poreux, une surface BET et un diamètre de pores les plus grands possibles. Certains suggèrent l'utilisation de solides préparés spécifiquement, comme par exemple une silice amorphe poreuse traitée à l'acide sulfurique (US 5,464,526) dans le but
- 35 d'améliorer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des PNA. Il existe également certains brevets

qui ne concernent que l'adsorbant. Ainsi le brevet US 3,340,316 propose l'emploi de charbons actifs imprégnés de composés fluorés et la demande de brevet EP 0,274,432 A1 celui d'un matériau inorganique supportant un complexe à base de cuivre. Les brevets précisent souvent le fonctionnement du lit d'adsorbant (lit fixe ou mobile, système avec deux
5 lits en parallèle) et le mode de régénération éventuellement envisageable pour l'adsorbant mais sans trop de détails. Il s'agit principalement de déplacement des PNA adsorbés par le passage d'un flux gazeux à des températures élevées (méthode applicable aussi bien *in* que *ex situ*) ou celui d'un liquide. Dans le premier cas, il est possible d'utiliser soit un gaz inerte peu efficace, soit un gaz oxydant efficace (technique du brûlage) mais pouvant entraîner une
10 dégradation de l'adsorbant notamment dans le cas des charbons actifs. On peut également envisager un stripage à la vapeur qui permet de travailler à des températures un peu plus faibles (370-810°C) que dans les deux cas précédents. Le brevet US 5,792,898 propose l'emploi d'un gaz riche en hydrogène à une température comprise entre 149 et 371°C pour désorber au moins partiellement les composés aromatiques. L'effluent de sortie, une fois
15 refroidi à 16-49°C, est ensuite envoyé dans un séparateur liquide-vapeur et le liquide récupéré dans une colonne de distillation pour séparer les composés mono- des composés polyaromatiques. Pour ce qui est du désorbant liquide, il doit posséder une certaine affinité avec le solide pour être capable de déplacer les PNA et avec les PNA pour les solubiliser. Les meilleurs solvants sont donc des composés aromatiques seuls (le toluène, le benzène,
20 l'éthylbenzène, le cumène, les xylènes) ou en mélange (coupes légères provenant du réacteur de FCC) (US 5,124,023). D'autres types de solvants tels que des solvants hydrocarbo-halogénés, des cétones, des alcools ou des hydrocarbures légers seuls ou en mélange (US 4,732,665) ont également été cités.

L'adsorption semble la solution la plus adaptée pour l'élimination des PNA dans une
25 unité d'hydrocraquage, le positionnement optimum de cette zone de purification étant celui en sortie de la tour de distillation. Ceci est confirmé par le fait que seule cette solution ait été mise en œuvre industriellement³. Il s'agit de deux lits de 144 m³ de charbon actif, fonctionnant en mode *downflow*, installés en série. Au moment où le premier lit nécessite d'être traité (simple "back flush", applicable uniquement trois fois, ou renouvellement complet
30 de l'adsorbant), le second lit fonctionne seul. L'inconvénient de ce procédé est qu'il ne prévoit pas de régénération du charbon actif et il possède donc un coût élevé.

Pour rendre ce procédé économiquement intéressant, il est nécessaire de trouver un solide possédant de bonnes capacités d'adsorption des PNA et qui soit simultanément régénérable. Bien que les charbons actifs soient les solides possédant les plus grandes

³ Stuart Frazer; Warren Shirley *PTQ* 1999, 632, 25-35.

capacités d'adsorption, ils ne peuvent, actuellement, être régénérés que par élution de solvant. Or outre le fait que la quantité de solvant requise est très importante, il faudrait mettre en place un système de séparation supplémentaire pour recycler le solvant. Cette solution serait donc beaucoup trop chère à mettre en œuvre. Dans le contexte d'une raffinerie, la solution idéale serait de pouvoir régénérer les solides par brûlage. Or cette technique n'est pas applicable aux charbons actifs. Il s'agissait donc d'identifier des solides suffisamment performants par rapport aux charbons actifs mais plus résistants que ceux-ci. Les solides proposés jusqu'à présent en alternative des charbons actifs présentaient des performances assez faibles probablement du fait de taille de pores trop faibles (tamis moléculaire) ou de surface trop faible (gel de silice amorphe méso- et/ou macroporeuse, alumine activée).

L'adsorbant solide doit être capable de retenir sélectivement et en quantité importante les PNA avec une sélectivité supérieure à 1 et préférentiellement entre 2 et 5 pour le coronène par rapport aux autres PNA moins lourds tels que le pyrène (4 noyaux aromatiques) ou le pérylène (5 noyaux aromatiques). De plus, pour pouvoir utiliser de manière optimale la porosité de l'adsorbant, il est nécessaire que celui-ci possède des ouvertures libres (prise en compte des rayons de Van der Waals des atomes pointant vers le centre du pore) de pores supérieures à 11.4 Å (calculs issus de la littérature effectués en considérant une molécule plane avec pour longueur de liaisons 1,395 Å pour C-C, 1,084 Å pour C-H et 1,2 Å pour le rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène⁴) et de préférence supérieures à 20 Å. Cette condition exclut les solides dits microporeux tels que les zéolithes puisque la faujasite qui est la zéolithe à plus larges pores possède des tunnels d'ouverture 7,4 Å. A l'inverse, il ne faut pas que les ouvertures de pores soient trop larges afin d'éviter que la surface spécifique, le volume poreux et donc la capacité totale d'adsorption ne deviennent trop faibles. La surface spécifique doit généralement être supérieure à 200 m²/g et de préférence supérieure à 400 m²/g. Ceci explique pourquoi les gels de silice et les aluminés qui possèdent souvent des surface BET inférieures à 200 m²/g, ne sont pas adaptées à l'adsorption de PNA. Enfin, il est préférable d'utiliser un solide dont le réseau poreux possède des ramifications de manière à éviter de se retrouver dans une situation où l'adsorption de molécules bloquent l'entrée de pores ou de tunnels encore vacants. Or, ce n'est pas le cas ni des matériaux mésostructurés, ni des argiles pontées. Au vu de ces contraintes, les solides qui semblent les plus appropriés pour l'adsorption des PNA à l'exception des charbons actifs sont les silices-aluminés mésoporeux amorphes. Bien que possédant des volumes poreux, des surfaces spécifiques et donc des capacités d'adsorption

⁴ Henry W. Haynes, Jr.; Jon F. Parcher; Norman E. Heimer *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, 22, 409.

plus faibles que les charbons actifs, elles présentent l'avantage d'être préparées à haute température et donc d'être résistantes au brûlage.

Description de l'invention

La présente invention propose un procédé amélioré d'hydrocraquage possédant une
5 étape d'élimination de composés polyaromatiques d'au moins une partie de la fraction recyclée par adsorption sur un adsorbant à base de silice-alumine qui présente de bonnes capacités d'adsorption du fait de sa large surface spécifique et de ses pores de taille suffisante pour être accessibles aux molécules à plus de 4 noyaux. Cette invention permet donc d'éliminer de manière efficace les PNA de la charge tout en offrant la possibilité
10 d'utiliser sur plusieurs cycles le même adsorbant du fait de sa régénérabilité par brûlage. De plus, ces solides présentent l'intérêt d'être plus denses que les charbons actifs ce qui compense partiellement leur plus faible capacité d'adsorption à iso-masse d'adsorbant. Outre le gain en consommation de solide, ceci permet d'éviter des investissements supplémentaires tels que la mise en place d'une colonne de distillation nécessaire dans le
15 cas d'une régénération par solvant.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé amélioré d'hydrocraquage avec recyclage possédant une étape d'élimination de composés polyaromatiques d'au moins une partie de la fraction recyclée par adsorption sur un adsorbant à base d'alumine-silice (c'est-à-dire comprenant alumine et silice) de teneur massique en silice (SiO_2) supérieure à 5 %
20 poids et inférieure ou égale à 95 % poids comprenant un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,

- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et
25 0,5 ml/g,
- une surface spécifique BET comprise entre 200 et 600 m²/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores
30 de diamètre supérieurs à 160 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g,

- un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines rho, khi, kappa, eta, gamma, theta et delta,
- une densité de remplissage tassée supérieure à 0,75 g/cm³.

5 Le procédé comprend généralement les étapes suivantes :

- une étape d'hydrocraquage (l'hydrocraquage étant avantageusement réalisé selon le mode dit en une étape ou selon le mode dit en deux étapes décrits ci-dessous),
- une étape de séparation, généralement dans une tour de distillation atmosphérique, permettant de séparer (en fond de colonne) une fraction non convertie de point de coupe T05 supérieur à 340°C,
- une étape d'adsorption en phase liquide d'une partie ou de la totalité des PNA contenus dans cette fraction non convertie (résidu lourd issu de la distillation).

15 De manière préférée, l'adsorbant subit un traitement de régénération par brûlage après l'étape d'adsorption.

L'étape d'adsorption peut être réalisée sur la totalité ou uniquement une partie de la fraction recyclée et peut fonctionner en continu ou en discontinu. De préférence, l'étape d'adsorption est réalisée sur la totalité de la fraction recyclée.

Description détaillée de l'invention

20 *Etape 1 : hydrocraquage*

Charges

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrocraquage décrits ci-dessous et généralement elles contiennent au moins 20 % volume et souvent au moins 80 % volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.

25 La charge peut être par exemple des LCO (light cycle oil - gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique), des distillats atmosphériques, des distillats sous vide par exemple gazoles issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases
30 d'huile lubrifiante, ou encore des distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-

dessus n'est pas limitative. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C, c'est à dire que 95 % des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

- 5 La teneur en azote des charges traitées dans les procédés d'hydrocraquage est usuellement supérieure à 500 ppm, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés d'hydrocraquage est usuellement comprise entre 0,01 et 5 % poids, de manière préférée
10 comprise entre 0,2 et 4 % et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 2 %.

La charge peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans les procédés d'hydrocraquage est de préférence inférieure à 1 ppm poids.

- La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3000 ppm, de manière
15 préférée inférieure à 1000 ppm, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm.

Lits de garde :

Dans le cas où la charge contient des composés de type résines et/ou asphaltènes, il est avantageux de faire passer au préalable la charge sur un lit de catalyseur ou d'adsorbant différent du catalyseur d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement.

- 20 Les catalyseurs ou lits de garde utilisés ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais
25 toute autre forme peut être utilisée.

- Afin de remédier à la présence de contaminants et/ou de poisons dans la charge, les catalyseurs de garde peuvent, dans un autre mode de réalisation préféré, avoir des formes géométriques plus particulières afin d'augmenter leur fraction de vide. La fraction de vide de ces catalyseurs est comprise entre 0,2 et 0,75. Leur diamètre extérieur peut varier
30 entre 1 et 35 mm. Parmi les formes particulières possibles sans que cette liste soit limitative : les cylindres creux, les anneaux creux, les anneaux de Raschig, les cylindres creux dentelés, les cylindres creux crénelés, les roues de charrettes pentaring, les cylindres à multiples trous, etc.

Ces catalyseurs peuvent avoir été imprégnés par une phase active ou non. De manière préférée, les catalyseurs sont imprégnés par une phase hydro-déshydrogénante. De manière très préférée, la phase CoMo ou NiMo est utilisée.

5 Ces catalyseurs peuvent présenter de la macroporosité. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Norton-Saint-Gobain, par exemple les lits de garde MacroTrap®. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Axens dans la famille ACT : ACT077, ACT935, ACT961 ou HMC841, HMC845, HMC941 ou HMC945.

10 Il peut être particulièrement avantageux de superposer ces catalyseurs dans au moins deux lits différents de hauteur variable. Les catalyseurs ayant le plus fort taux de vide sont de préférence utilisés dans le ou les premiers lits catalytiques en entrée de réacteur catalytique. Il peut également être avantageux d'utiliser au moins deux réacteurs différents pour ces catalyseurs.

Les lits de garde préférés selon l'invention sont les HMC et l'ACT961.

Conditions opératoires

15 Les conditions opératoires telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse spatiale horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. Le catalyseur d'hydrocraquage/hydroconversion ou hydrotraitement est généralement mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une
20 température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250 et 480°C, avantageusement comprise entre 320 et 450°C, de préférence entre 330 et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 20h⁻¹ et de préférence 0,1-6h⁻¹, de préférence, 0,2-3h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique
25 litre d'hydrogène / litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000l/l et le plus souvent entre 100 et 2000 l/l.

Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés d'hydrocraquage permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15 % et de manière
30 encore plus préférée comprises entre 20 et 95 %.

Modes de réalisation

Les procédés d'hydrocraquage/hydroconversion mettant en œuvre les catalyseurs selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de

l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures à 40 %, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.

5 Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur d'hydrocraquage.

10 Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé seul, dans un seul ou plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé dans un réacteur en lit fixe ou en lit bouillonnant en amont du catalyseur d'hydrocraquage.

15 Le lit bouillonnant s'opère avec retrait de catalyseur usé et ajout journalier de catalyseur neuf afin de conserver une activité du catalyseur stable.

Dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes avec séparation intermédiaire entre les deux zones réactionnelles, dans une étape donnée, le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé dans l'un ou dans les deux réacteurs en association ou non avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur d'hydrocraquage.

20 Procédé dit en une étape

L'hydrocraquage dit en une étape, comporte en premier lieu et de façon générale un hydroraffinage poussé qui a pour but de réaliser une hydrodésazotation et une hydrodésulfuration poussées de la charge avant que celle-ci ne soit envoyée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit, en particulier dans le cas où celui-ci comporte
25 une zéolithe. Cet hydroraffinage poussé de la charge n'entraîne qu'une conversion limitée de la charge, en fractions plus légères, qui reste insuffisante et doit donc être complétée sur le catalyseur d'hydrocraquage plus actif. Cependant, il est à noter qu'aucune séparation n'intervient entre les deux types de catalyseurs. La totalité de l'effluent en sortie de réacteur est injectée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit et ce n'est qu'ensuite qu'une
30 séparation des produits formés est réalisée. Cette version de l'hydrocraquage, encore appelée "Once Through", possède une variante qui présente un recyclage de la fraction non convertie vers le réacteur en vue d'une conversion plus poussée de la charge.

Procédé dit en une étape en lit fixe

Dans le cas où le catalyseur à base de silice-alumine est utilisé en amont d'un catalyseur zéolithique d'hydrocraquage, par exemple à base de zéolithe Y, on utilisera avantageusement un catalyseur présentant une forte teneur pondérale en silice, c'est à dire avec des teneurs pondérales en silice du support entrant dans la composition du catalyseur comprises entre 20 et 80 % et de préférence entre 30 et 60 %. Il pourra aussi être avantageusement utilisé en association avec un catalyseur d'hydroraffinage, ce dernier étant situé en amont du catalyseur d'hydrocraquage.

Lorsque le catalyseur à base de silice-alumine est utilisé en amont d'un catalyseur d'hydrocraquage à base d'alumine-silice ou à base de zéolithe, dans le même réacteur dans des lits catalytiques distincts ou dans des réacteurs distincts, la conversion est généralement (ou de préférence) inférieure à 50 % poids et de manière préférée inférieure à 40 %.

Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé en amont ou en aval du catalyseur zéolithique. En aval du catalyseur zéolithique, il permet de craquer les PNA.

Procédé dit en une étape en lit bouillonnant

Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé seul dans un ou plusieurs réacteurs.

Dans le cadre d'un tel procédé, on pourra utiliser avantageusement plusieurs réacteurs en série, le ou les réacteurs en lit bouillonnant contenant le catalyseur d'hydrocraquage étant précédé(s) d'un ou plusieurs réacteurs contenant au moins un catalyseur d'hydroraffinage en lit fixe ou en lit bouillonnant.

Lorsque le catalyseur à base de silice-alumine est utilisé en aval d'un catalyseur d'hydroraffinage, la conversion de la fraction de la charge occasionnée par ce catalyseur d'hydroraffinage est généralement (ou de préférence) inférieure à 30 % poids et de manière préférée inférieure à 25 %.

Procédé dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire

Le catalyseur à base de silice-alumine peut aussi être utilisé dans un procédé d'hydrocraquage dit en une étape comportant une zone d'hydroraffinage, une zone permettant l'élimination partielle de l'ammoniac, par exemple par un flash chaud, et une zone comportant un catalyseur d'hydrocraquage. Ce procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées en une étape pour la production de distillats moyens et éventuellement de bases huiles comporte au moins une première zone réactionnelle incluant un hydroraffinage, et au moins une deuxième zone réactionnelle, dans laquelle est opéré l'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent de la première zone réactionnelle. Ce procédé comporte

également une séparation incomplète de l'ammoniac de l'effluent sortant de la première zone. Cette séparation est avantageusement effectuée au moyen d'un flash chaud intermédiaire. L'hydrocraquage opéré en deuxième zone réactionnelle est réalisé en présence d'ammoniac en quantité inférieure à la quantité présente dans la charge, de préférence inférieure à 1500 ppm poids, de manière plus préférée inférieure à 1000 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 800 ppm poids d'azote. Le catalyseur d'hydrocraquage est utilisé de préférence dans la zone réactionnelle d'hydrocraquage en association ou non avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur d'hydrocraquage. Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé en amont ou en aval du catalyseur zéolithique. En aval du catalyseur zéolithique, il permet notamment de convertir les PNA ou les précurseurs de PNA.

Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé soit dans la première zone réactionnelle en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un catalyseur d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur d'hydrocraquage, dans un ou plusieurs lits catalytiques, dans un ou plusieurs réacteurs.

Procédé d'hydrocraquage dit en une étape avec hydroraffinage préliminaire sur catalyseur d'acidité faible.

Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé dans un procédé d'hydrocraquage comprenant:

- une première zone réactionnelle d'hydroraffinage dans laquelle la charge est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydroraffinage présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane inférieur à 10 % massique et
- une deuxième zone réactionnelle d'hydrocraquage dans laquelle une partie au moins de l'effluent issu de l'étape d'hydroraffinage est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydrocraquage zéolithique présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane supérieur à 10 % massique, le catalyseur d'hydrocraquage étant présent dans au moins une des deux zones réactionnelles.

La proportion du volume catalytique de catalyseur d'hydroraffinage représente généralement 20 à 45 % du volume catalytique total.

L'effluent issu de la première zone réactionnelle est au moins en partie, de préférence en totalité, introduit dans la deuxième zone réactionnelle dudit procédé. Une séparation intermédiaire des gaz peut être réalisée comme décrite précédemment.

L'effluent en sortie de deuxième zone réactionnelle est soumis à une séparation dite finale (par exemple par distillation atmosphérique éventuellement suivie d'une distillation sous vide), de manière à séparer les gaz. Il est obtenu au moins une fraction liquide résiduelle, contenant essentiellement des produits dont le point d'ébullition est généralement supérieur à 340°C, qui peut être au moins en partie recyclée en amont de la deuxième zone réactionnelle du procédé d'hydrocraquage, et de préférence en amont du catalyseur d'hydrocraquage à base d'alumine-silice, dans un objectif de production de distillats moyens.

La conversion en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, ou encore inférieurs à 370°C est d'au moins 50 % poids.

10 Procédé dit en deux étapes

L'hydrocraquage en deux étapes, comporte une première étape qui a pour objectif, comme dans le procédé "une étape", de réaliser l'hydroraffinage de la charge, mais aussi d'atteindre une conversion de cette dernière de l'ordre en général de 40 à 60 %. L'effluent issu de la première étape subit ensuite une séparation (distillation) appelée le plus souvent séparation intermédiaire, qui a pour objectif de séparer les produits de conversion de la fraction non convertie. Dans la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes, seule la fraction de la charge non convertie lors de la première étape, est traitée. Cette séparation permet à un procédé d'hydrocraquage deux étapes d'être plus sélectif en distillat moyen (kérosène + diesel) qu'un procédé en une étape. En effet, la séparation intermédiaire des produits de conversion évite leur "sur-craquage" en naphta et gaz dans la deuxième étape sur le catalyseur d'hydrocraquage. Par ailleurs, il est à noter que la fraction non convertie de la charge traitée dans la deuxième étape contient en général de très faibles teneurs en NH_3 ainsi qu'en composés azotés organiques, en général moins de 20 ppm poids voire moins de 10 ppm poids.

La même configuration de lits catalytiques en lit fixe ou en lit bouillonnant peut être utilisée dans la première étape d'un schéma dit en deux étapes, que le catalyseur soit utilisé seul ou en association avec un catalyseur d'hydroraffinage classique. Le catalyseur d'hydrocraquage peut être utilisé en amont ou en aval du catalyseur zéolithique. En aval du catalyseur zéolithique, il permet notamment de convertir les PNA ou les précurseurs de PNA.

Pour les procédés dits en une étape et pour la première étape des procédés d'hydrocraquage en deux étapes, les catalyseurs préférés d'hydrocraquage sont les catalyseurs dopés à base d'éléments du groupe VIII non nobles, de manière encore plus préférée les catalyseurs à base de nickel et de tungstène et l'élément dopant préféré étant le phosphore.

Les catalyseurs utilisés dans la deuxième étape des procédés d'hydrocraquage en deux étapes sont de préférence les catalyseurs dopés à base d'éléments nobles du groupe VIII, de manière encore plus préférée les catalyseurs à base de platine et/ou de palladium et l'élément dopant préféré étant le phosphore.

5 *Etape 2 : séparation des différentes coupes dans une tour de distillation*

Cette étape consiste à séparer l'effluent du réacteur d'hydrocraquage en différentes coupes pétrolières. Après séparation des flux liquides et gazeux par le biais de séparateurs hautes et moyennes pressions, l'effluent liquide est injecté dans une colonne à distiller atmosphérique dans le but de séparer et de stabiliser les coupes selon des intervalles de
10 distillation désirés.

La fraction non convertie que l'on désire traiter dans la présente invention est alors obtenue en pieds de colonne à distiller atmosphérique, plus spécifiquement en soutirage du rebouilleur, et correspond selon la présente invention à une fraction de point de coupe T05 supérieur à 340°C.

15 Compte tenu de leur température normale d'ébullition, bien supérieure à 340°C, les composés polyaromatiques que la présente invention se propose d'éliminer se retrouvent tous concentrés dans cette fraction lourde issue du fond de colonne de la tour de distillation (résidu lourd).

Dans le cas du procédé d'hydrocraquage dit en une étape et une étape avec
20 séparation intermédiaire, la partie non convertie (ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C) est généralement au moins en partie recyclée et réinjectée soit à l'entrée du catalyseur d'hydrorafinage, soit à l'entrée du catalyseur d'hydrocraquage (de préférence).

Dans le cas du procédé d'hydrocraquage dit en deux étapes, la partie non convertie (ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C) est généralement au moins en partie recyclée
25 et réinjectée dans la deuxième zone réactionnelle d'hydrocraquage.

Etape 3 : adsorption des PNA contenus dans le résidu lourd via passage d'une partie ou de la totalité de celui-ci dans la zone d'adsorption

Cette étape consiste à éliminer la totalité ou une partie des composés polyaromatiques contenus dans la totalité ou une partie de la fraction recyclée issue du fond
30 de colonne de la tour de distillation (fraction 380+ ou résidu lourd), c'est-à-dire issue de l'étape 2. L'objectif est de maintenir la teneur en composés polyaromatiques en dessous d'une certaine concentration critique au-delà de laquelle on observerait une désactivation du catalyseur d'hydrocraquage (désactivation due à une accumulation des PNA dans le réseau

poreux du catalyseur d'hydrocraquage pouvant entraîner un empoisonnement des sites actifs et/ou un blocage de l'accès de ces mêmes sites) et un dépôt sur les parties froides du procédé. Il s'agit donc de contrôler la concentration en PNA dans la fraction recyclée vers le catalyseur d'hydrocraquage. Selon les cas, il est donc possible de limiter les volumes de charge à traiter et donc de minimiser le coût du procédé global. Des études préliminaires ayant montrées que les molécules les plus nuisibles au catalyseur d'hydrocraquage sont les composés possédant au minimum 7 noyaux fusionnés (à partir du coronène), il s'agit de contrôler principalement la concentration en coronène, celle-ci ne devant pas dépasser celle de la fraction recyclée dans les procédés où l'on effectue une purge, c'est-à-dire 40 ppm. Cette concentration limite la désactivation du catalyseur à 2°C/mois.

La charge non convertie issue de l'hydrocraqueur est mise au moins en partie au contact d'un adsorbant solide qui est généralement capable de retenir sélectivement et en quantité importante les PNA avec une sélectivité supérieure à 1 et préférentiellement entre 2 et 5 pour le coronène par rapport aux autres PNA moins lourds tels que le pyrène (4 noyaux aromatiques) ou le pérylène (5 noyaux aromatiques).

Caractéristiques de l'adsorbant solide utilisable dans le procédé selon l'invention

L'adsorbant utilisable dans le procédé selon l'invention comprend :

- de l'alumine-silice (c'est-à-dire comprenant alumine et silice) de teneur massique en silice (SiO_2) supérieure à 5 % poids et inférieure ou égale à 95 % poids, de préférence comprise entre 10 et 80 % poids, de manière préférée une teneur en silice supérieure à 20 % poids et inférieure à 80 % poids et de manière encore plus préférée supérieure à 25 % poids et inférieure à 75 % poids, la teneur en silice est avantageusement comprise entre 10 et 50 % poids, le support pouvant également comprendre une base zéolithique,
- de préférence une teneur en impuretés cationiques inférieure à 0,1 % poids, de manière préférée inférieure à 0,05 % poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,025 % poids. On entend par teneur en impuretés cationiques la teneur totale en alcalins,
- de préférence une teneur en impuretés anioniques inférieure à 1 % poids, de manière préférée inférieure à 0,5 % poids et de manière encore plus préférée inférieure à 0,1 % poids,
- éventuellement au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique,

- de préférence une teneur massique en métal(aux) du groupe VIB, sous forme métallique ou sous forme oxyde comprise entre 1 et 50 % en poids, de manière préférée entre 1,5 et 35 %, et de manière encore plus préférée entre 1,5 et 30 %,
- de préférence une teneur massique en métaux du groupe VIII, sous forme métallique ou sous forme oxyde comprise entre 0,1 et 30 % en poids, de manière préférée entre 0,2 et 25 % et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 20 %,
- éventuellement au moins un élément dopant déposé sur l'adsorbant (on entend par élément dopant un élément introduit après la préparation de l'adsorbant alumino-silicate décrit précédemment.) et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium, de préférence phosphore et/ou bore et de manière encore plus préférée phosphore. Les teneurs massiques en phosphore, bore, silicium, calculées sous leur forme oxyde, sont comprises entre 0,01 et 5,5 %, de préférence entre 0,1 et 4 %, de manière plus préférée entre 0,2 et 2,5 % et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 1 %,
- éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple et de préférence), et une teneur pondérale comprise entre 0 et 20 %, de préférence entre 0 et 10 % du composé sous forme oxyde ou métal.
- éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple et de préférence), et une teneur pondérale comprise entre 0 et 40 %, de préférence entre 0 et 20 % du composé sous forme oxyde ou métal,
- un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å, de préférence entre 40 et 120 Å et de manière encore plus préférée entre 50 et 100 Å,
- de préférence un rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ Å}$ et le $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$, sur le volume poreux total également mesuré par porosimétrie au mercure supérieur à 0,6, de préférence supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8,
- de préférence un volume V3 compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$, mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,1 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,06 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,04 ml/g,
- de préférence un rapport entre le volume V5 compris entre le $D_{\text{moyen}} - 15 \text{ Å}$ et le $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ Å}$ mesuré par porosimétrie au mercure, et le volume V2 compris entre le $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ Å}$ et le $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ Å}$, mesuré par porosimétrie au mercure, supérieur à 0,6, de manière préférée supérieur à 0,7 et de manière encore plus préférée supérieur à 0,8,

- de préférence un volume V6 compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$, mesuré par porosimétrie au mercure, inférieur à 0,2 ml/g, de manière préférée inférieur à 0,1 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,05 ml/g,
- 5 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g, de préférence inférieur à 0,45 ml/g et de manière plus préférée inférieur à 0,4 ml/g,
- un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g, de préférence inférieur à 0,45 ml/g et de manière plus préférée inférieur à 0,4 ml/g,
- 10 - une surface spécifique BET comprise entre 200 et 600 m²/g, de préférence inférieure à 500 m²/g, de manière très préférée inférieure à 350 m²/g et de manière encore plus préférée comprise entre 200 et 350 m²/g,
- de préférence une surface adsorption telle que le rapport entre la surface adsorption et la surface BET soit supérieur à 0,5, de manière préférée supérieur à 0,65 et de manière plus préférée supérieur à 0,8,
- 15 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 140 Å, inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,03 ml/g,
- 20 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 160 Å, inférieur à 0,1 ml/g de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière encore plus préférée inférieur à 0,025 ml/g,
- un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,075 ml/g et de manière plus préférée inférieur à 0,05 ml/g,
- 25 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g, de préférence inférieur à 0,05 ml/g et de manière plus préférée inférieur à 0,02 ml/g et de manière encore plus préférée inférieure à 0,01 ml/g,
- 30 - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines rho, khi, kappa, eta, gamma, theta et delta, de manière préférée qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par l'alumine gamma, eta, theta et delta, et de manière plus préférée qui contient au moins les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et eta, et de
- 35

manière encore plus préférée qui contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 Å et à un d compris entre 1,97 Å à 2,00 Å et

- une densité de remplissage tassée supérieure à 0,75 g/cm³, de manière préférée supérieure à 0,85 g/cm³, de manière très préférée supérieure à 0,95 g/cm³ et de manière encore plus préférée supérieure à 1,05 g/cm³.

5

La teneur pondérale totale en zéolithe dans l'adsorbant est généralement comprise entre 0 % et 30 %, avantageusement entre 0,2 % et 25 %, de préférence entre 0,3 % et 20 %, de manière très préférée entre 0,5 % et 20 % et de manière encore plus préférée entre 1 % et 10 %.

10

Selon la teneur en zéolithe introduite, le diagramme de diffraction X de l'adsorbant contient également de manière générale les raies principales caractéristiques de la ou des zéolithes choisies.

L'adsorbant peut également contenir une proportion mineure d'au moins un élément stabilisant choisi dans le groupe formé par la zircone et le titane.

15

De préférence, avant utilisation, l'adsorbant est soumis à un traitement hydrothermal après la synthèse.

De préférence, avant utilisation, l'adsorbant est soumis à un traitement de sulfuration, selon toute technique connue de l'homme du métier.

Les techniques de caractérisation et les caractéristiques de la silice-alumine utilisée comme base d'adsorbant dans le procédé d'élimination des PNA selon l'invention, sont décrites dans la demande de brevet FR 2 846 574 A1 et la demande de brevet français ayant pour titre : "Catalyseur alumino-silicate dopé et procédé amélioré de traitement de charges hydrocarbonées", déposée par le demandeur le 22 septembre 2004, sous le numéro d'E.N. 04/09.997, ces deux documents étant incorporés dans la présente demande par

20
25

référence.

De préférence, l'adsorbant ne comprend pas de zéolithe.

Pour des raisons pratiques, l'adsorbant peut être identique au catalyseur utilisé dans la zone d'hydrocraquage.

Pour des raisons pratiques, l'adsorbant peut être un catalyseur d'hydroraffinage ou d'hydrocraquage régénéré.

30

Caractéristiques du procédé d'adsorption

La zone d'adsorption peut être conçue de diverses manières : elle peut être constituée d'un ou plusieurs lits fixes d'adsorbants positionnés en série ou en parallèle.

Le choix de deux lits en parallèle est cependant le plus judicieux, car il permet un fonctionnement en continu. Lorsque le premier lit sera saturé, il suffira de basculer sur le second pour poursuivre l'adsorption tout en régénérant ou remplaçant simultanément le premier lit.

Il est également envisageable de faire fonctionner cette zone de manière discontinue, c'est-à-dire de ne déclencher sa mise en route que lorsque la concentration en PNA dépasse la concentration critique fixée. Ceci permet de minimiser les volumes de charge traités et donc les coûts de fonctionnement.

Pour une bonne efficacité de la zone d'adsorption, les conditions opératoires sont généralement une température comprise entre 50 et 250°C, de préférence comprise entre 100 et 150°C, une pression comprise entre 1 et 200 bars (selon un mode de réalisation préféré, la pression est comprise entre 1 et 10 bars et selon un autre mode de réalisation préféré, la pression est comprise entre 30 et 200 bars) et une VVH comprise entre 0,01 et 500 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 300, bornes incluses.

Le choix de la température et de la pression est effectué de manière à assurer un bon écoulement de la charge (celle-ci doit être liquide et de viscosité pas trop élevée) et une bonne diffusion des PNA dans la porosité de l'adsorbant tout en optimisant le phénomène d'adsorption.

Les teneurs en composés polyaromatiques dans la charge à recycler sont généralement comprises entre 0 et 500 ppm pour le coronène, de 0 et 5000 ppm pour le pérylène et pour le pyrène. A la sortie de la zone d'adsorption, les teneurs deviennent de manière générale respectivement inférieures à 40, 1000, 1500 ppm. Le dosage des molécules s'effectue par chromatographie en phase liquide combinée à une détection par absorption UV.

Etape 4 : régénération de l'adsorbant de la zone d'adsorption par brûlage

Cette étape a pour objectif d'éliminer les PNA préalablement adsorbés sur le solide de la zone d'adsorption (étape 3) de manière à le rendre réutilisable pour une nouvelle étape d'adsorption. La régénération de l'adsorbant par brûlage est effectuée sous flux gazeux à base de N₂ contenant de 0,1 à 21 % de O₂, de préférence de 3 à 6 %, à une température

comprise entre 400 et 650°C, de préférence comprise entre 500 et 550°C. Cette opération peut être réalisée *ex situ* ou *in situ*.

De manière préférée :

- 5 – On commence par un stripage à chaud avec un gaz inerte tel que l'azote à une température de l'ordre de 200-300°C. Ceci peut être réalisé aussi bien à co-courant qu'à contre-courant. Le but est d'éliminer les hydrocarbures piégés dans les porosités de grains et de lits de l'adsorbant et les éventuelles traces d'hydrogène.
- 10 – Brûlage en présence d'air ajouté à l'azote dans une proportion de l'ordre de 5 %, ce mélange est envoyé à co-courant ou à contre-courant sur l'adsorbant. On commence par réaliser cette opération à une température de l'ordre de 400°C pour éliminer les hydrocarbures susceptibles d'être présents dans la porosité de l'adsorbant (réaction exothermique).
- 15 – Cette opération est renouvelée à environ 450°C pour s'assurer que toute trace d'hydrocarbures a disparu.
- Quand le système redevient de nouveau athermique, on élève la température à une température comprise entre 500 et 550°C et on la maintient pendant environ 12 heures pour brûler les PNA adsorbés à la surface du solide poreux.

20 La silice-alumine mésoporeuse peut subir ces traitements une vingtaine de fois avant qu'il ne devienne nécessaire de la renouveler.

Description de la figure 1

L'invention est décrite dans son mode de réalisation en une étape avec recyclage à l'entrée du premier réacteur de manière non limitative selon la figure 1. La charge constituée de composés saturés, de résines et de molécules aromatiques (mono-, di-, triaromatiques et PNA) arrivant par une ligne (1) et un flux d'hydrogène amené par une ligne (2) sont
25 mélangés et introduits dans le réacteur d'hydrocraquage (4) par une ligne (3). La charge en sortie d'hydrocraqueur est conduite via une ligne (5) jusqu'à un distillateur haute pression (6) qui a pour rôle de séparer les produits gazeux et liquides. Le gaz correspond à l'hydrogène qui n'a pas réagi et est réinjecté en entrée du réacteur d'hydrocraquage via les lignes (8) et
30 (3). Les produits liquides sont acheminés par la ligne (7) à une zone de fractionnement (9) où on sépare, grâce aux différences de point d'ébullition, les produits craqués (composés plus légers), qui sont donc récupérés en haut de colonne par la ligne (10), de ceux n'ayant pas été transformés (résidus 380+). Ces derniers constituent le fond de colonne et en sortent par la ligne (11). Une partie de cette fraction est éventuellement éliminée via la ligne (12).

L'autre partie est envoyée dans la boucle de recyclage par la ligne (13). Puis, selon les paramètres de criticité en concentration de PNA fixés, on envoie une partie ou la totalité de la charge dans une zone d'adsorption (17) ou (18) via les lignes (14) et (15) ou (16). En sortie de cette zone, on récupère un effluent dont la concentration en PNA est faible ou nulle par les lignes (19) ou (20) et (21). Il est alors envoyé dans la ligne (22), qui est celle transportant la partie de la charge non traitée par adsorption. Le mélange de ces deux fractions est transporté par la ligne (23) jusqu'à la ligne contenant la charge fraîche, c'est-à-dire la ligne (1).

Exemples

10 Exemple 1 : Préparation de la silice-alumine SA1

L'adsorbant SA1 est obtenu de la manière suivante.

Les gels d'alumine-silice sont préparés en mélangeant du silicate de soude et de l'eau, en envoyant ce mélange sur une résine échangeuse d'ion. On ajoute une solution d'hexahydrate de chlorure d'aluminium dans l'eau au sol de silice décationisé. Afin d'obtenir un gel, on ajoute de l'ammoniaque, on filtre ensuite le précipité et on effectue un lavage avec une solution d'eau et d'ammoniaque concentrée jusqu'à que la conductivité de l'eau de lavage soit constante. Le gel issu de cette étape est mélangé avec de la poudre de boehmite Pural de façon à ce que la composition finale du support mixte en produit anhydre soit, à ce stade de la synthèse, égale à 70 % Al_2O_3 -30 % SiO_2 . Cette suspension est passée dans un broyeur colloïdal en présence d'acide nitrique. La teneur en acide nitrique rajouté est ajustée de manière que le pourcentage en sortie de broyeur d'acide nitrique soit de 8 % rapporté à la masse d'oxyde mixte solide. Ce mélange est ensuite filtré afin de diminuer la quantité d'eau du gâteau mixte. Puis, le gâteau est malaxé en présence de 10 % d'acide nitrique puis extrudé. Le malaxage se fait sur un malaxeur bras en Z. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte au travers d'une filière munie d'orifices de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés à 150°C, puis calcinés à 550°C.

Les caractéristiques de l'adsorbant SA1 sont les suivantes :

- La composition en silice-alumine est 68 % Al_2O_3 et de 32 % SiO_2 .
- La surface BET est de 425 m^2/g .
- Le volume poreux total, mesuré par adsorption d'azote, est de 0,22 ml/g
- Le volume poreux total, mesuré porosimétrie mercure, est de 0,18 ml/g.
- Le diamètre poreux moyen, mesuré par porosimétrie au mercure, est de 40 Å.

- Le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$ et le $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$ sur le volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure est de 0,90.
- Le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$ est de 0,018 ml/g.
- Le volume V6, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètres supérieurs à $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$ est de 0,021 ml/g.
- Le rapport entre la surface adsorption et la surface BET est de 0,83.
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 $\text{\AA}$ est de 0,01 ml/g.
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 $\text{\AA}$ est de 0,01 ml/g.
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 $\text{\AA}$ est de 0,01 ml/g.
- Le volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, est compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 $\text{\AA}$ est de 0,006 ml/g.
- Le rapport B/L est de 0,11.
- Le diagramme de diffraction X contient les raies principales caractéristiques de l'alumine gamma et notamment il contient les pics à un d compris entre 1,39 à 1,40 $\text{\AA}$ et à un d compris entre 1,97 $\text{\AA}$ à 2,00 $\text{\AA}$.
- La teneur en sodium atomique est de 200 +/- 20 ppm. La teneur en soufre atomique est de 800 ppm.

Les spectres RMN MAS du solide de ^{27}Al des catalyseurs montrent deux massifs de pics distincts. Un premier type d'aluminium dont le maximum résonne vers 10 ppm s'étend entre -100 et 20 ppm. La position du maximum suggère que ces espèces sont essentiellement de type Al_{VI} (octaédrique). Un deuxième type d'aluminium minoritaire dont le maximum résonne vers 60 ppm s'étend entre 20 et 100 ppm. Ce massif peut être décomposé en au moins deux espèces. L'espèce prédominante de ce massif correspondrait aux atomes d' Al_{IV} (tétraédrique). La proportion des Al_{VI} octaédriques est de 70 %.

L'adsorbant contient deux zones alumino-silicates, les dites zones ayant des rapports Si/Al inférieurs ou supérieurs au rapport Si/Al global déterminé par fluorescence X. L'une des zones a un rapport Si/Al déterminé par MET de 0,35.

Exemple 2 : Comparaison de l'élimination des PNA d'une charge par adsorption sur solide poreux

La charge utilisée correspond aux résidus du fond d'une colonne de fractionnement. Son point d'écoulement est de l'ordre de 36°C et sa densité à 15°C de 0,8357. Elle contient 95 % poids de composés saturés (83,6 % poids de composés paraffiniques et 11,4 % poids de composés naphéniques), 0,5 % poids de résines et 2,9 % poids de composés aromatiques dont 2,6 % poids de composés monoaromatiques, 0,56 % poids de composés diaromatiques, 0,57 % poids de composés triaromatiques, 2704 ppm de pyrène (4 noyaux), 1215 ppm de pérylène (5 noyaux) et 59 ppm de coronène (7 noyaux).

Les solides poreux testés correspondent à un solide mésoporeux de type MCM-41 purement silicique, une argile de type beidellite pontée SiO₂, un gel de silice, une alumine activée, un charbon activé physiquement issu d'un précurseur cellulosique et une silice-alumine selon l'invention. Ils ont été choisis pour leur importante surface spécifique et leur pores de diamètres larges compris entre 20 et 60 Å selon les cas (Tableau 1) combinés à leur régénérabilité par brûlage.

Tableau 1 : Surface BET et diamètres moyens des pores des différents solides.

	Mésoporeux	Argile pontée	Gel de silice	Alumine activée	Charbon actif	Silice-alumine 1 (SA1)
S _{BET} (m ² /g)	360	403	550	352	1442	425
Φ _{pores} (Å)	56	26,5	20	50	25	40

La charge est mise au contact de différents adsorbants en lit fixe avec une VVH de 30 à une température de 150°C et à une pression de 10 bars.

Pour chacun d'entre eux, on calcule les sélectivités d'adsorption du coronène par rapport au pérylène et au pyrène. La sélectivité d'un adsorbant pour deux molécules i et j est

définie telle que : $\alpha_{i/j} = \frac{q_{ads,i}/C_i}{q_{ads,j}/C_j}$. Quand elle est supérieure à 1, cela signifie que

l'adsorbant adsorbe davantage le composé i par rapport au composé j. Dans notre cas, comme on calcule les sélectivités du coronène par rapport à des PNA plus légers, ces valeurs doivent être supérieures à 1 car l'objectif principal est d'éliminer préférentiellement les molécules les plus lourdes. On détermine également les volumes de charge par volume d'adsorbant qu'il est possible au maximum de traiter pour que la concentration en coronène dans la charge en sortie ne dépasse pas 2/3 de celle en entrée. Ce rapport permet d'estimer

la capacité d'adsorption des solides. L'ensemble de ces résultats est indiqué dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Sélectivités et volume de charge traitable par volume d'adsorbant pour les différents solides.

	Mésoporeux	Argile pontée	Gel de silice	Alumine activée	Charbon actif	Silice-alumine 1 (SA1)
$\alpha_{\text{coronène/pérylène}}$	5,5	3,1	1,4	1,5	4,8	2,7
$\alpha_{\text{coronène/pyrène}}$	6,2	6	2,1	2,0	7,6	3,4
$V_{\text{charge}}/V_{\text{adsorbant}}$ (ml/ml)	4	8	6,5	12	38	17

5 On remarque que les meilleures performances sont, comme attendu, celles du charbon actif. Cependant, le solide que l'on revendique dans le cadre de ce brevet présente également de bonnes sélectivités et capacités d'adsorption. Or comme il est régénérable plusieurs fois de suite par brûlage, son exploitation est plus rentable que celle des charbons actifs.

10 Exemple 3 : Régénération par brûlage de l'adsorbant

On effectue une régénération de l'adsorbant par brûlage à l'aide d'un flux de N_2 contenant 5 % de O_2 à 550°C. A la suite de ces opérations, on récupère 97 % des capacités du solide de départ.

15 Cette opération peut être réalisée environ une dizaine de fois avant de perdre 30 % de capacité.

REVENDEICATIONS

1. Procédé amélioré d'hydrocraquage avec recyclage possédant une étape d'élimination de composés polyaromatiques d'au moins une partie de la fraction recyclée par adsorption sur un adsorbant à base d'alumine-silice (c'est-à-dire comprenant alumine et silice) de teneur massique en silice (SiO_2) supérieure à 5 % poids et inférieure ou égale à 95 % poids comprenant :
 - un diamètre moyen poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 20 et 140 Å,
 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
 - un volume poreux total, mesuré par porosimétrie azote, compris entre 0,1 ml/g et 0,5 ml/g,
 - une surface spécifique BET comprise entre 200 et 600 m^2/g ,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 140 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 160 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 200 Å, inférieur à 0,1 ml/g,
 - un volume poreux, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieurs à 500 Å inférieur à 0,1 ml/g,
 - un diagramme de diffraction X qui contient au moins les raies principales caractéristiques d'au moins une des alumines de transition comprises dans le groupe composé par les alumines ρ , κ , η , γ , θ et δ ,
 - une densité de remplissage tassée supérieure à 0,75 g/cm^3 .
2. Procédé selon la revendication 1 qui comprend successivement :
 - une étape d'hydrocraquage,
 - une étape de séparation permettant de séparer une fraction non convertie de point de coupe T05 supérieur à 340°C et
 - une étape d'adsorption en phase liquide d'une partie ou de la totalité des PNA contenus dans la fraction non convertie issue de l'étape de séparation.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel l'étape d'hydrocraquage est réalisée selon le mode dit en une étape.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel l'étape d'hydrocraquage est réalisée selon le mode dit en deux étapes.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant subit un traitement de régénération par brûlage après l'étape d'adsorption.
- 5 6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le traitement de régénération par brûlage comprend les étapes suivantes :
 - le stripage à chaud avec un gaz inerte tel que l'azote à une température comprise entre 200-300°C ;
 - 10 – le brûlage en présence d'air ajouté à l'azote dans une proportion de l'ordre de 5 %, à une température de l'ordre de 400°C ;
 - le brûlage en présence d'air ajouté à l'azote dans une proportion de l'ordre de 5 %, à une température de l'ordre de 450°C ; et
 - l'élévation, puis le maintien de la température à un niveau compris entre 500 et 550°C pendant environ 12 heures.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorption est effectuée en continu.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'adsorption est effectuée en discontinu.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'adsorption

20 est réalisée sur la totalité de la fraction recyclée.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'adsorption est réalisée à une température comprise entre 50 et 250°C, une pression comprise entre 1 et 200 bars et une VVH comprise entre 0,01 et 500 h⁻¹.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant possède une distribution poreuse telle que le rapport entre le volume V2, mesuré par porosimétrie au mercure, compris entre le $D_{\text{moyen}} - 30 \text{ \AA}$ et le $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$ sur le volume poreux total mesuré par porosimétrie au mercure est supérieur à 0,6, - le volume V3, mesuré par porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à $D_{\text{moyen}} + 30 \text{ \AA}$ est inférieur à 0,1 ml/g,- le volume V6, mesuré par

30 porosimétrie au mercure, compris dans les pores de diamètre supérieur à $D_{\text{moyen}} + 15 \text{ \AA}$ est inférieur à 0,2 ml/g.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant comprend une teneur en impuretés cationiques inférieure à 0,1 % poids.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant comprend une teneur en impuretés anioniques inférieure à 1 % poids.
- 5 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant est soumis à un traitement hydrothermal avant utilisation.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant est soumis à un traitement de sulfuration avant utilisation.
- 10 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'adsorbant est identique au catalyseur d'hydrocraquage.

1/1

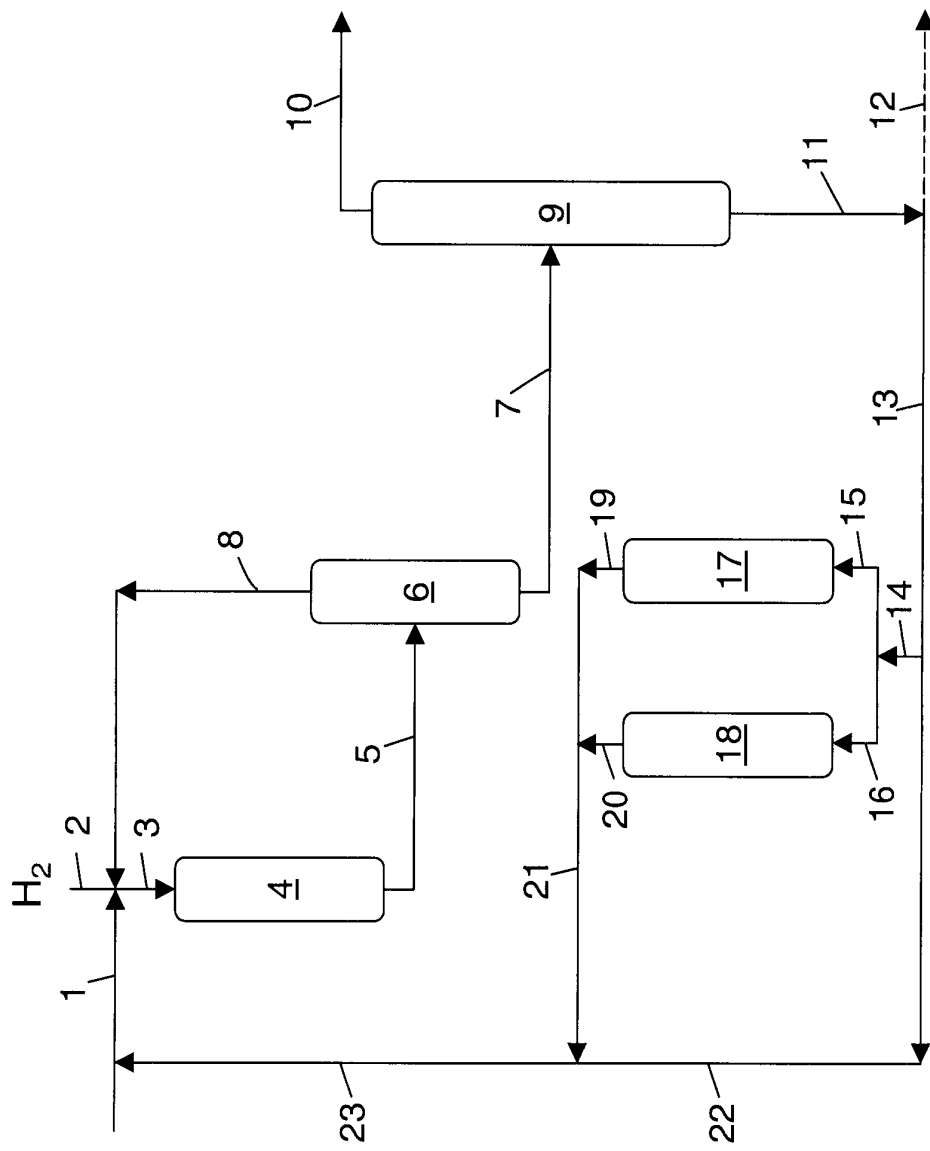


FIG.1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 663602
FR 0502369

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	US 4 447 315 A (LAMB ET AL) 8 mai 1984 (1984-05-08) * revendications 1,7,8 * * exemple 1 * * figure 1 * -----	1-4,7,9, 10	C10G67/06
D,A	US 5 190 633 A (FETZER ET AL) 2 mars 1993 (1993-03-02) * revendications 1,5,7 * * colonne 5, ligne 13 - ligne 55 * * colonne 7, ligne 66 - colonne 8, ligne 2 * * colonne 8, ligne 43 - ligne 44 * -----	1-5,7,8, 10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 février 2006		De Herdt, 0	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0502369 FA 663602**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 02-02-2006

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4447315	A	08-05-1984	AU 557236 B2	11-12-1986
			AU 2705784 A	25-10-1984
			BR 8401835 A	27-11-1984
			CA 1228825 A1	03-11-1987
			DE 3470057 D1	28-04-1988
			DK 203584 A	23-10-1984
			EG 18038 A	30-08-1991
			EP 0124328 A1	07-11-1984
			ES 8506341 A1	01-11-1985
			FI 841586 A	23-10-1984
			GR 79902 A1	31-10-1984
			IL 71587 A	30-11-1987
			IN 160686 A1	25-07-1987
			JP 60011586 A	21-01-1985
			KR 9000893 B1	17-02-1990
			MX 161141 A	07-08-1990
			NZ 207880 A	11-06-1986
			PH 19264 A	21-02-1986
			PT 78471 A	01-05-1984
			TR 23437 A	29-12-1989
			YU 71984 A1	30-06-1986
			ZA 8402882 A	28-11-1984

US 5190633	A	02-03-1993	AUCUN	
