

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 26770

⑤④ Procédé pour convertir par hydrogénation des hydrocarbures lourds en matières plus légères et plus appréciées.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 G 67/06.

⑫② Date de dépôt..... 17 décembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : EUA, 21, décembre 1979, n° 106.274.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 26-6-1981.

⑦① Déposant : THE LUMMUS CO., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Harold Unger, Morgan Chuan-Yuan Sze et Roger Van Driesen.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte d'une manière générale à l'hydrogénation et plus particulièrement à l'hydrogénation de matières hydrocarbonées lourdes conduisant à des substances plus légères et plus appréciées.

Les matières hydrocarbonées à haut point d'ébullition dérivées du pétrole ou de la houille, et par exemple les résidus de pétrole ou le charbon raffiné par solvants, sont convertis en substances à point d'ébullition plus bas et plus appréciées par hydrogénation dans un lit de catalyseur fluidisé ou bouillonnant (en expansion). En général, les taux de conversion auxquels on parvient dans ces opérations sont limités par une tendance à la formation de dépôts carbonés lourds conduisant à une agglomération du catalyseur. Cette limite se situe à des taux de conversion différents selon la matière première.

Il existe donc un besoin en un procédé d'hydrogénation perfectionné permettant de parvenir à des taux de conversion plus élevés.

L'invention concerne précisément un procédé pour valoriser les matières hydrocarbonées à haut point d'ébullition par conversion en substances à point d'ébullition plus bas et plus appréciées dans une opération d'hydrogénation effectuée dans au moins deux zones d'hydrogénation à lit catalytique fluidisé en série, procédé qui se caractérise en ce que l'on récupère, sur le produit d'hydrogénation valorisé, un produit de recyclage constitué pour au moins 25 % de son volume, de composants bouillant à 510°C et au-dessus; ce produit de recyclage est mis en contact avec un absorbant

solide qui en élimine les composants susceptibles de se transformer en coke et envoyé au moins dans la dernière d'au moins deux zones d'hydrogénation. La demanderesse a constaté qu'en procédant à un recyclage de cette façon, on pouvait élargir l'intervalle des conditions opératoires possibles pour la zone de réaction d'hydrogénation et parvenir ainsi à des taux de conversion plus élevés.

L'adsorbant solide utilisé pour éliminer du produit de recyclage les composants susceptibles de se transformer en coke a une surface spécifique de l'ordre de 1 à 200 m²/g. Comme exemples représentatifs d'adsorbants appropriés, on peut mentionner l'alumine activée, la bauxite, le coke calciné et les substances analogues, le coke calciné constituant l'adsorbant préféré. En général, ce coke calciné a une surface spécifique de l'ordre de 1 à 5 m²/g. L'adsorption des composants susceptibles de se transformer en coke est en général réalisée à une température d'au moins 204°C et ne dépasse pas en général 370°C et de préférence 315°C. L'adsorption est en général réalisée à une pression dépassant la pression au point de bouillonnement du produit de recyclage, et inférieure à la pression observée à l'hydrogénation.

Comme on l'a dit plus haut, une proportion d'au moins 25 % en volume du produit de recyclage bout au-dessus de 510°C. Dans la plupart des cas, la température de distillation du produit de recyclage à 5 % en volume est d'au moins 232°C, de préférence d'au moins 288°C et dans les meilleures conditions d'au moins 316°C. On peut prendre avantageusement comme produit de recyclage la fraction du produit final bouillant à 288°C et au-dessus. Toutefois, le produit de recyclage pourrait également consister en une fraction plus lourde, par exemple une fraction bouillant à

316°C et au-dessus (la température de distillation à 5 % en volume est d'au moins 316°C et 25 % en volume au moins bouillent au-dessus de 510°C) ou une fraction bouillant à 538°C et au-dessus (la température de distillation à 5 % en volume est d'au moins 538°C). Le produit de recyclage est choisi parmi les fractions lourdes afin de réduire au minimum le rapport du distillat bouillant de 149 à 288°C au résidu bouillant à 538°C et au-dessus dans la phase liquide de la dernière zone d'hydrogénation.

Le produit de recyclage, après traitement pour élimination des composants susceptibles de cokéfier comme décrit ci-dessus est envoyé dans la dernière zone au moins des deux zones d'hydrogénation. Le produit de recyclage peut être envoyé dans la dernière zone par introduction directe dans cette zone mais on peut également envoyer tout ou partie du produit de recyclage dans une zone précédente cependant que tout ou partie du produit de recyclage introduit dans la dernière zone y est envoyé avec l'effluent de la zone ou des zones précédentes de la série.

La valorisation des matières hydrocarbonées à haut point d'ébullition par hydrogénation dans deux ou plusieurs zones d'hydrogénation catalytique à lit fluidisé est effectuée à des températures et pressions et avec un catalyseur de type connus antérieurement; toutefois, lorsqu'on procède selon l'invention, on peut parvenir à des taux de conversion supérieurs à ceux observés antérieurement dans l'industrie sans affecter l'opération globale. En général, l'hydrogénation est effectuée à une température de l'ordre d'environ 340 à 480°C, de préférence d'environ 400 à 455°C et à une pression manométrique opératoire d'environ $35 \cdot 10^5$ à $280 \cdot 10^5$ Pa la pression partielle d'hydrogène se situant en général dans l'intervalle d'environ $35 \cdot 10^5$ à $280 \cdot 10^5$ Pa absolus.

Le catalyseur utilisé peut être choisi dans une grande variété de catalyseurs pour l'hydrogénation des produits lourds et on peut citer en tant qu'exemples représentatifs de ces catalyseurs les catalyseurs au cobalt-molybdate, au nickel-molybdate, au cobalt-nickel-molybdate, au tungstène-sulfure de nickel, au tungstène-sulfure, etc, le catalyseur étant en général appliqué sur un support approprié, par exemple un support d'alumine ou de silice-alumine. Ce catalyseur est maintenu dans le réacteur d'hydrogénation à l'état de lit fluidisé selon une technique connue.

Le produit de recyclage selon l'invention est utilisé en quantité correspondant à un rapport d'environ 0,2 : 1 à 10 : 1, de préférence 0,4 : 1 à 1,0 : 1 entre le produit de recyclage et le produit d'alimentation frais total envoyé à l'hydrogénation.

Chacune des zones d'hydrogénation peut comporter ou non un recyclage interne selon le débit total d'introduction dans cette zone. Lorsque c'est le cas, la quantité de produit de recyclage interne est réglée en fonction de la quantité de produit de recyclage externe introduite conformément à l'invention.

La matière première mise en oeuvre dans l'opération est une matière première contenant des composants à haut point d'ébullition qu'on veut convertir en composants à bas point d'ébullition, plus appréciés.

En général, une telle matière première hydrocarbonée comprend au moins 25 % en volume de composants bouillant au-dessus de 510°C. Une telle matière première peut provenir du pétrole et/ou du charbon, et il s'agit en général d'un résidu de pétrole, par exemple des pieds de tour atmosphérique, des pieds de tour sous vide, des bruts lourds ou des goudrons contenant des petites proportions de composants bouillant au-dessous de 343°C, ou encore d'un charbon raffiné par solvant,

ou d'une matière première analogue.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après d'un mode de réalisation préféré en référence à la figure unique du dessin annexé qui représente schématiquement un cycle opératoire complet dans un mode de réalisation de l'invention.

En référence à cette figure, la matière première hydrocarbonée qu'on veut valoriser, provenant du conduit 10, est combinée avec le produit de recyclage dans le conduit 11 lorsque c'est le cas - comme on le verra ci-après -, et le courant combiné passe par le conduit 12 vers un réchauffeur dans lequel il est porté à la température appropriée pour l'envoi à l'hydrogénation, par exemple une température de l'ordre de 315 à 430°C. La matière première hydrocarbonée réchauffée passant dans le conduit 14 est combinée avec un courant contenant de l'hydrogène gazeux introduit par le conduit 15, et le courant combiné passe par le conduit 16 au pied du premier de deux réacteurs d'hydrogénation 17 et 18 à lit fluidisé.

Les réacteurs 17 et 18 sont d'un type connu antérieurement et peuvent comporter des dispositifs 21, sous la forme d'un tube intérieur équipé au pied d'une pompe (non représentée), permettant d'effectuer dans le réacteur un recyclage intérieur suffisant pour maintenir le débit nécessaire à l'entretien d'un catalyseur fluidisé dans les réacteurs 17 et 18. Si le débit de la matière première fraîche et du produit de recyclage est suffisant pour entretenir un lit de catalyseur fluidisé, on peut supprimer le tube et la pompe de recyclage intérieur. Le réacteur 17 opère à des températures et pressions usuelles dans la technique, et qu'on a indiquées ci-dessus. Ainsi, la matière première traverse en

courant ascendant le réacteur 17 en contact avec le catalyseur d'hydrogénation, et l'effluent est évacué du réacteur 17 par le conduit 22 qui le mène dans le second réacteur d'hydrogénation 18.

5 L'effluent passant dans le conduit 22 peut être combiné avec du produit de recyclage amené par le conduit 23 comme décrit plus en détails ci-après et dans ce cas, le produit de recyclage refroidit l'effluent du réacteur avant le refroidissement provoqué
10 par l'hydrogène. Si ce n'est pas le cas et comme on le verra ci-après, le produit de recyclage peut être amené par le conduit 24, après le refroidissement par l'hydrogène. L'effluent qui peut donc contenir ou non du produit de recyclage, est ensuite refroidi par le gaz contenant de l'hydrogène amené par le conduit 25, et le
15 courant combiné passe par le conduit 26 au pied du second réacteur d'hydrogénation 18 à lit fluidisé.

Le réacteur d'hydrogénation 18 opère dans des conditions telles que décrites ci-dessus avec hydro-
20 génation de la matière première et conversion en composants plus légers et plus appréciés. Sur la figure, on a représenté le réacteur 18 avec recyclage intérieur; toutefois, et comme on l'a dit plus haut, le recyclage intérieur peut être supprimé si le débit total est suffisant pour entretenir un lit de catalyseur fluidisé.
25

Un effluent de réaction évacué du réacteur 18 par le conduit 28 est envoyé dans une zone de séparation des gaz représentée schématiquement et d'une manière générale en 29, et qui permet de récupérer sur l'effluent un gaz de recyclage contenant de l'hydrogène.
30 La zone de séparation des gaz peut comporter un ou plusieurs séparateurs gaz-liquide et des réfrigérants selon les nécessités, pour permettre une séparation et une récupération du gaz de recyclage contenant de l'hydrogène. Ce dernier est récupéré par le conduit 31 et,
35

après une purge lorsque c'est nécessaire, une compression (non représentée) et une addition d'hydrogène de complément par le conduit 32, une partie de l'hydrogène est envoyée au réacteur 18 par le conduit 25 et, après réchauffage dans le réchauffeur 33, au réacteur 17 par le conduit 15.

Le produit liquide provenant de la zone de séparation des gaz 29 passe par le conduit 35 dans une zone de séparation et de récolte du produit représentée schématiquement et d'une manière générale en 36.

La zone de séparation et de récolte 36 peut comporter une ou plusieurs tours de fractionnement et/ou des séparateurs conçus pour permettre la récolte de produits variés et de courants de recyclage à partir de l'effluent de l'opération d'hydrogénation. En particulier, et conformément à l'invention, on récupère par le conduit 37 un courant de recyclage liquide présentant les caractéristiques indiquées précédemment, c'est-à-dire une température de distillation à 5 % en volume d'au moins 232°C avec au moins 25 % de son volume bouillant au-dessus de 510°C. Le produit de recyclage consiste de préférence en une fraction bouillant à 288°C et au-dessus ou 538°C et au-dessus récupérée à partir du produit final. Le produit de recyclage passant dans le conduit 37 est introduit dans une zone d'adsorption représentée schématiquement et d'une manière générale en 38, dans laquelle il entre en contact avec un adsorbant, de préférence du coke calciné, qui adsorbe les composants susceptibles de cokéfier comme décrit précédemment. Le produit de recyclage sortant de la zone d'adsorption 38 est ensuite envoyé par les conduits 11 et/ou 23 et/ou 24, en tant que produit de recyclage sur le dernier réacteur 18. Ainsi, tout ou partie du produit de recyclage au réacteur 18 peut être envoyé à ce réacteur directement ou indirectement, par

l'intermédiaire du réacteur 17.

Quoique le mode de réalisation de l'invention décrit ci-dessus comporte l'utilisation de deux réacteurs d'hydrogénation, il est clair qu'on peut opérer avec plus de deux réacteurs. Dans un tel cas, le dernier réacteur reçoit du produit de recyclage comme décrit ci-dessus, produit de recyclage qui est envoyé à ce réacteur directement ou indirectement, par passage au préalable dans un ou plusieurs des réacteurs qui précèdent.

Conformément à l'invention, on envoie du produit de recyclage extérieur au dernier réacteur de la série après l'avoir traité en vue d'éliminer les composants capables de cokéfier, et ce produit de recyclage a des caractéristiques d'ébullition permettant de réduire au minimum, dans la phase liquide du dernier réacteur, le rapport entre le distillat bouillant de 149 à 260°C et le résidu bouillant à 538°C et au-dessus.

L'exemple qui suit illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans cet exemple, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE

Dans cet exemple, on décrit les conditions d'hydrogénation d'un brut réduit dans trois réacteurs à lit fluidisé placés en série. Le catalyseur utilisé est un catalyseur au molybdate de nickel appliqué sur support d'alumine.

Les conditions opératoires des réacteurs sont les suivantes :

température, °C	433
pression manométrique, Pa	157,5 . 10 ⁵
débit d'alimentation en liquide, kg/h	1,803
débit d'hydrogène, 1N/h	1671

-9-

taux de conversion de la fraction
bouillant à 524°C et au-dessus,
% en volume 71,6

5 Le produit de recyclage consiste en une frac-
tion bouillant à 288°C et au-dessus récupérée sur le
produit d'hydrogénation; on a fait entrer cette frac-
tion en contact avec du coke calciné (en grains de
0,84 à 3,36 mm, densité apparente 689 g/l) à une tempé-
10 rature de 288°C. Le produit de recyclage a ensuite été
chauffé à 343°C et introduit dans le deuxième et le
troisième réacteurs, le rapport du produit de recyclage
combiné au produit d'alimentation frais total se situant
entre 2 : 1 et 10 : 1.

15 Le procédé selon l'invention présente des
avantages particuliers en ce qu'il permet d'élargir
l'intervalle des taux de conversion possibles pour une
matière première déterminée. Ainsi, en opérant confor-
mément à l'invention, on peut travailler à un taux de
conversion plus fort sans rencontrer les difficultés
20 rencontrées antérieurement dans l'industrie. Ainsi, et
conformément à l'invention, on peut hydrogéner des ma-
tières premières hydrocarbonées lourdes à des taux de
conversion plus élevés sans accroître la chute de
pression ni accentuer les difficultés rencontrées au
25 contrôle des températures de réaction.

- REVENDICATIONS -

1 - Procédé pour valoriser des matières hydrocarbonées à haut point d'ébullition par conversion en matières à point d'ébullition plus bas, plus appréciées, dans une opération d'hydrogénation effectuée dans au moins deux zones d'hydrogénation catalytique à lit fluidisé en série, cette hydrogénation donnant un produit valorisé, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on récupère sur le produit d'hydrogénation valorisé un produit de recyclage dont la température de distillation à 5 % en volume est d'au moins 232°C, avec au moins 25 % de son volume bouillant au-dessus de 510°C, on fait entrer ce produit de recyclage en contact avec un adsorbant solide présentant une surface spécifique de 1 à 200 m²/g en vue d'en éliminer les composants susceptibles de se transformer en coke, et on envoie le produit de recyclage au moins dans la dernière des deux zones d'hydrogénation.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'adsorbant est du coke calciné.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit de recyclage est une fraction bouillant à 316°C et au-dessus.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit de recyclage est une fraction bouillant à 538°C et au-dessus.

5 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'adsorbant a une surface spécifique de 1 à 5 m²/g.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de distillation à 5 % en volume est d'au moins 288°C.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'adsorption est effectuée à une température de 204 à 371°C.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la conversion est effectuée à une température de 343 à 482°C.

5 9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport entre le produit de recyclage et le produit d'alimentation frais total va de 0,2 : 1 à 10 : 1.

10 10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport entre le produit de recyclage et le produit d'alimentation frais total va de 0,4 : 1 à 1,0 : 1.

11 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le produit de recyclage consiste en une fraction bouillant à 316°C et au-dessus.

15 12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'adsorption est effectuée à une température de 204 à 371°C.

20 13 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le produit de recyclage est une fraction bouillant à 538°C et au-dessus.

