

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 06422

(54) Perfectionnements apportés aux procédés de craquage catalytique d'hydrocarbures, en vue d'éliminer les oxydes de soufre contenus dans les gaz de craquage et les gaz de combustion réunis.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 10 G 11/18; B 01 D 53/36; C 01 B 17/00.

(22) Date de dépôt 14 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 21-10-1983.

(71) Déposant : Société dite : ENGELHARD CORPORATION. — US.

(72) Invention de : David B. Bartholic et John W. Byrne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 76008 Paris.

Perfectionnements apportés aux procédés de craquage catalytique d'hydrocarbures, en vue d'éliminer les oxydes de soufre contenus dans les gaz de craquage et les gaz de combustion réunis.

5 L'invention concerne le fonctionnement des unités
de craquage catalytique fluide (FCC) et des unités
associées de préparation de charge par vaporisation sélec-
tive, pour la limitation des gaz indésirables dans les gaz
de combustion qui se dégagent des installations de
10 combustion de coke. Plus particulièrement, l'invention
apporte un perfectionnement aux techniques connus d'éli-
mination ou de conversion des oxydes de soufre, de manière
à permettre une conversion maximale de monoxydes de
carbone et une combustion maximale du coke (activité
15 maximale du catalyseur), sans effet nuisible sur la
réaction de craquage. L'invention envisage d'utiliser les
moyens de commande pour favoriser une efficacité accrue
de la réaction de craquage en assurant une commande indé-
pendante du rapport catalyseur/huile (C/H) dans le
20 réacteur.

Au cours de l'élaboration de systèmes de plus en
plus efficaces, depuis son introduction dans les années 1930,
le craquage catalytique est caractérisé par certaines étapes
fondamentales se répétant cycliquement. Les catalyseurs sont
25 principalement des associations de silice et d'alumine dans
lesquelles la silice prédomine. Il est apparu que d'autres as-
sociations d'oxydes étaient efficaces, mais leur utilisation
n'a pas été poursuivie un temps appréciable. Les catalyseurs
très poreux présentent caractéristiquement une grande surface
30 spécifique de nature acide. Pendant un laps de temps relative-
ment court, une charge d'hydrocarbures telle qu'un gazole su-
bit les conversions profondes de nature complexe au contact
de ces surfaces à des températures élevées, dépassant environ
454°C et pratiquement à la pression atmosphérique. Les tem-
35 pératures peuvent aller jusqu'à environ 538°C et la pression

de la charge entrante est habituellement seulement suffisante pour surmonter les pertes de charge à la traversée du réacteur et des installations associées de récupération de produit, par exemple la pression relative est de 207 à 345 kPa.

5 Les conversions qui se produisent en présence du catalyseur de craquage comprennent la scission de liaisons carbone-carbone (craquage simple), l'isomérisation, la polymérisation, la déshydrogénation, le transfert d'hydrogène et d'autres réactions conduisant à des composés plus légers, à 10 plus bas poids moléculaire, qui sont des produits désirés et importants. Dans beaucoup d'installations, l'essence d'automobile ayant un point final proche d'environ 204 °C est un produit principal et on fait souvent fonctionner les unités de craquage de manière à obtenir le maximum d'essence de haute 15 qualité, dans le cadre des contraintes imposées par la possibilité de vendre avec profit les sous-produits inévitables tels que le butane et les produits plus légers. Outre les sous-produits gazeux, les réactions sur le catalyseur de craquage donnent aussi des hydrocarbures très peu volatils ayant 20 une très faible teneur en carbone, qui restent sur les surfaces actives du catalyseur et masquent les sites actifs, rendant le catalyseur inactif. On peut éliminer ces dépôts de matière carbonée lourde (communément appelés "coke") en les brûlant avec de l'air pour rétablir la surface active et ainsi régénérer l'activité du catalyseur. Dans les installations 25 commerciales destinées à la pratique du craquage catalytique, on purge d'hydrocarbures volatils le catalyseur inactivé par le coke, par exemple en le vaporisant et on le met en contact avec de l'air à température élevée pour brûler le coke.

30 La combustion du coke engendre du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et de l'eau comme produits de combustion et dégage de grandes quantités de chaleur. Dans une mesure très considérable, on utilise la chaleur ainsi dégagée pour fournir la chaleur de réaction endothermique pendant la phase de craquage du cycle. Aux stades les plus précoces, 35 on conduisait le craquage catalytique dans des couches

fixes de catalyseur munies de tubes d'échange thermique, à travers lesquels on faisait circuler un fluide de transfert de chaleur pour emprunter de la chaleur pendant la régénération et fournir de la chaleur pendant le craquage. On obtenait un fonctionnement continu au moyen d'un système complexe de collecteurs et de vannes desservant plusieurs réacteurs, de manière à utiliser l'un pour le craquage pendant que l'on purgeait de corps volatils deux ou plusieurs autres, qu'on les régénérât, qu'on les purgeait à nouveau, après quoi ils étaient prêts à assumer la fonction de craquage lorsque le catalyseur du premier réacteur s'usait.

La suite de l'évolution a donné des systèmes dans lesquels on déplace le catalyseur de façon continue à travers un réacteur, on le transfère à un régénérateur, on le purge à nouveau et on le ramène au réacteur. Ces systèmes à catalyseur mobile sont capables de se passer de l'agent de transfert de chaleur en circulation et, au lieu de cela, utilisent le catalyseur lui-même comme moyen de transfert de chaleur du régénérateur au réacteur. Les premiers catalyseurs tels que des argiles traitées aux acides et des produits amorphes synthétiques silice-alumine entraînaient le dépôt de quantités de coke supérieures aux quantités qui, par combustion complète en dioxyde de carbone et eau, peuvent fournir la chaleur de réaction nécessaire au réacteur. Dans certaines installations, on soustrayait une partie de la chaleur au moyen de serpentins d'échange thermique dans le régénérateur. Cette pratique était suivie dans le procédé à couche compacte mobile appelé craquage catalytique Thermoform (TCC). Un autre expédient consiste à faire circuler à travers un échangeur thermique de refroidissement une partie du catalyseur venant du régénérateur et à la ramener au régénérateur. On a trouvé que cette pratique convenait à des systèmes dans lesquels un catalyseur finement divisé est en suspension dans la charge d'hydrocarbures du réacteur et dans l'air comburant du régénérateur. Ces systèmes à catalyseur en suspension appliquaient le phénomène des solides fluidisés et sont généralement classés dans le

craquage catalytique fluide (FCC).

Une caractéristique de tous les systèmes pendant de nombreuses années était une haute teneur en monoxyde de carbone (CO) dans le gaz de combustion venant du régénérateur, par suite d'une combustion incomplète ou d'une utilisation partielle de la valeur du coke comme combustible. Le CO est indésirable dans le gaz de combustion pour d'autres raisons. Ce gaz combustible peut brûler dans l'équipement d'évacuation de gaz du régénérateur et dans les cheminées, conduisant à des températures qui endommagent ces éléments. On évite la perte de valeur potentielle en tant que combustible en prévoyant des "chaudières à CO" dans lesquelles on brûle le CO au contact de tubes générateurs de vapeur d'eau, récupérant ainsi la chaleur sensible du gaz de combustion ainsi que la valeur du CO comme combustible.

A mesure que l'on a mis au point des conceptions de systèmes à catalyseur mobile pour l'introduction de matières plus lourdes, l'appareil de craquage a reçu des hydrocarbures sous forme liquide, nécessitant un apport de chaleur pour vaporiser la charge, pour chauffer la charge à la température de réaction et pour l'endothermie de la réaction. La conception FCC "équilibrée thermiquement" aide à satisfaire ces besoins. Typiquement, cette conception prévoit un capteur de chaleur dans les vapeurs de réaction avant qu'elles ne soient retirées du réacteur. Une commande automatique de la valve de la ligne de retour du catalyseur régénéré chaud du régénérateur au réacteur assure le retour de la quantité voulue de catalyseur régénéré chaud pour maintenir la température supérieure du réacteur à un point de consigne désiré. On voit que cette commande établit aussi un paramètre important du réacteur, à savoir le rapport catalyseur/huile (C/H) correspondant au débit relatif dans les réacteurs à couche fixe. Il s'ensuit que, pour un système donné de conditions dans le régénérateur, C/H est une variable dépendante non soumise à une commande indépendante par l'opérateur.

L'apparition du catalyseur de craquage du type zéo-

lite décrit dans le brevet US 3 140 249 a introduit de nouveaux facteurs dans la conception et la pratique du craquage catalytique. Ces catalyseurs sont très actifs et causent une conversion plus poussée de la charge d'hydrocarbures que les catalyseurs anciens. En outre, ils sont plus sélectifs, en ce sens qu'une plus forte proportion des produits de conversion est formée de constituants d'essence d'automobile, avec de moindres proportions de gaz et de coke. Etant donné cette sélectivité accrue, le catalyseur de craquage du type zéolite est rapidement devenu le catalyseur de choix, particulièrement dans les pays ayant un grand besoin d'essence comme les Etats-Unis. Le catalyseur plus actif est appliqué efficacement dans des unités FCC avec des temps de contact courts, par exemple dans les unités modernes de réacteur montant où l'on disperse du catalyseur chaud dans une colonne de charge qui monte à travers un conduit vers une zone élargie de dégagement de catalyseur. Des temps de contact de 20 secondes ou moins sont courants dans de telles unités. Ces temps de contact courts confèrent une grande importance à une grande activité du catalyseur. Etant donné que l'activité du catalyseur régénéré est fonction du coke résiduel qui reste sur le catalyseur après régénération, il devient important de ramener le coke résiduel au plus bas niveau qui soit économiquement réalisable.

Le degré de combustion du coke est fonction du temps et de la température. La vitesse de combustion du coke augmente à mesure que la température s'élève. Dans toute installation donnée, le volume du régénérateur impose une contrainte quant au temps de contact entre catalyseur et air de régénération. La température de régénération est sujette à une autre contrainte due à la stabilité thermique du catalyseur qui subit une perte d'activité excessivement rapide lors de l'exposition à l'humidité de l'air de régénération à des températures supérieures à environ 760 °C. En outre, la température de régénération doit être maintenue à un niveau qui ne cause pas de dommage à l'intérieur du récipient. A mesure

que du gaz de régénération monte d'une couche dense dans un régénérateur, la combustion de CO peut se produire dans une "phase diluée" contenant seulement une petite quantité de catalyseur. Etant donné qu'il y a très peu de catalyseur pour absorber la chaleur ainsi dégagée, la température du gaz s'élève rapidement et peut atteindre des niveaux qui causent un dommage aux cyclones qui séparent le catalyseur entraîné des vapeurs du régénérateur, aux chambres de tranquillisation et aux cheminées d'évacuation du gaz de combustion. On peut y remédier en injectant de l'eau ou de la vapeur d'eau à l'intérieur de ces éléments.

Des techniques meilleures ont été récemment proposées et adoptées dans beaucoup d'installations. Selon le système du brevet US 3 909 392, du catalyseur venant de la couche dense du régénérateur est amené par des tubes à la phase dispersée, fournissant ainsi une masse de catalyseur pour absorber la chaleur de combustion de CO et ramener cette chaleur à la couche dense lorsque le catalyseur retombe dans cette couche. Une technique largement pratiquée consiste à provoquer une combustion de CO dans la couche dense au moyen d'un catalyseur activé par le platine ou un corps similaire en très petites quantités (voir le brevet US 4 072 600). En transférant à la couche dense la chaleur de combustion de CO, ces perfectionnements fournissent de plus hautes températures de régénération pour régénérer le catalyseur à un plus faible taux de coke résiduel et donc à une plus grande activité.

Des températures de régénération supérieures à 677 °C, de préférence d'environ 704 °C et allant jusqu'à environ 746 °C, deviennent réalisables à des taux résiduels de coke de 0,1 % du poids du catalyseur. Le résultat nécessaire de la régénération à ces températures accrues est que la commande automatique servant à maintenir une température supérieure préréglée dans le réacteur ramène le débit de catalyseur allant du régénérateur au réacteur en dessous des débits correspondant à une plus basse température, diminuant ainsi le rapport C/H. En outre, un catalyseur à ces hautes tempéra-

tures chauffe une partie de la charge à des niveaux excessifs où il se produit un craquage thermique entraînant l'obtention d'essence à indice d'octane relativement bas.

Les opérateurs des unités FCC se préoccupent aussi
5 des émissions de dioxyde de soufre et de trioxyde de soufre (SO_x) dans le gaz de combustion du régénérateur. Les hydrocarbures d'alimentation traités dans les unités FCC commerciales contiennent normalement du soufre. On a trouvé qu'environ
10 2 à 10 % ou davantage du soufre contenu dans un courant d'hydrocarbure traité dans un système FCC est transféré du courant d'hydrocarbures au catalyseur de craquage et s'incorpore au coke formé sur les particules de catalyseur à l'intérieur de la zone de craquage FCC ou de conversion. Ce soufre est finalement retiré de la zone de conversion sur le catalyseur chargé
15 de coke qui est envoyé au régénérateur FCC. En conséquence, dans une unité FCC, environ 2 à 10 % ou davantage du soufre d'alimentation est continuellement envoyé de la zone de conversion à la zone de régénération du catalyseur, avec le catalyseur chargé de coke.

20 Dans un régénérateur de catalyseur FCC, le soufre contenu dans le coke est brûlé, en même temps que le carbone du coke, formant principalement du dioxyde de soufre et du trioxyde de soufre gazeux. Ces composés soufrés gazeux s'incorporent au gaz de combustion du coke et, classiquement, ils
25 sont éliminés du régénérateur dans le gaz de combustion.

Il a été démontré que l'on peut diminuer notablement la quantité de SO_x dans le gaz de combustion du régénérateur en incluant dans la masse de catalyseur en circulation un agent capable de réagir sur un oxyde de soufre en atmosphère oxydante ou dans un milieu qui n'est pas de nature
30 notablement réductrice, pour former des composés solides pouvant être réduits, dans l'atmosphère réductrice du réacteur FCC, pour donner H_2S . Après cette réduction, le soufre quitte le réacteur sous forme de H_2S gazeux, avec les produits de
35 craquage. Ces produits de craquage contiennent normalement du H_2S et des composés organiques du soufre, résultant de la ré-

action de craquage. Etant donné que ces composés soufrés sont nuisibles à la qualité de l'essence d'automobile et des gaz combustibles formés comme sous-produit, l'appareil de craquage catalytique est suivi d'installations de traitement placées en aval pour l'élimination des composés soufrés. Ainsi, on peut laver les fractions gazeuses de produit craqué avec une solution d'amine pour absorber le H_2S que l'on amène alors à des installations de conversion en soufre élémentaire, par exemple une installation Claus. Le H_2S supplémentaire ajouté au courant de produit de l'appareil de craquage par réduction chimique, dans le réacteur, des composés soufrés solide formés dans le régénérateur, impose un faible supplément de charge aux installations de récupération du soufre.

L'agent qui circule avec la masse de catalyseur pour l'élimination du soufre peut faire partie intégrante des particules de catalyseur de craquage ou être constitué par des particules séparées ayant pratiquement les mêmes propriétés de fluidisation que le catalyseur de craquage. Des agents appropriés à cet effet ont été décrits dans plusieurs documents publiés antérieurement. Divers oxydes ayant la propriété de se combiner avec les SO_x sont décrits et l'analyse thermodynamique de leur comportement à cet égard est exposée par Lowell et al., Selection of Metal Oxides for Removing SO_x From Flue Gas, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Volume 10, n°3 aux pages 384 à 390 (1971). Le comportement de l'alumine pour l'élimination des SO_x contenus dans les gaz de combustion de FCC est décrit dans le brevet US 4 071 436. Des oxydes des métaux du groupe IIA de la Classification Périodique destinés à cet effet sont décrits dans le brevet US 3 835 031. On peut aussi se référer aux brevets US 3 699 037 et 3 949 684. Une utilisation similaire de l'oxyde de cérium est décrite dans la demande de brevet US publiée B 499 324.

La vaporisation sélective pour la préparation de charges FCC ayant une moindre teneur en métaux et en carbone Conradson est décrite dans le brevet US 4 263 128. On améliore du brut entier et des fractions de queue de pétrole par con-

tact, à haute température, pendant un temps court, avec un solide fluidisable de caractère pratiquement inerte (aucune activité notable comme catalyseur de craquage) dans un dispositif de contact à colonne montante. Le temps et la température sont tels qu'il ne se produise pas de craquage notable de la charge ; on utilise par exemple des températures d'environ 482 °C ou au-dessus avec des temps de séjour inférieurs à 5 secondes, de préférence d'une fraction de seconde. Cela cause une vaporisation de la partie volatilisable de la charge lourde que l'on refroidit rapidement en dessous de la température de craquage et qui constitue une charge FCC à point d'ébullition élevé, à teneur diminuée en métaux et en carbone Conradson.

Une fraction de la charge est encore à l'état liquide et les dépôts sur le solide inerte sont des hydrocarbures très lourds à faible teneur en hydrogène contenant une forte proportion des métaux et du carbone Conradson contenus dans la charge. On transfère les solides inerts ainsi chargés d'hydrocarbures lourds et de métaux à un dispositif de combustion à colonne montante généralement similaire à un régénérateur FCC pour brûler le dépôt que portent les solides inerts. On chauffe le solide à haute température dans le dispositif de combustion et il retourne au dispositif de contact à colonne montante pour fournir la chaleur de vaporisation sélective et recueillir les constituants les plus lourds de la quantité suivante de charge. Le gaz de combustion venant du dispositif de combustion à colonne montante contient des SO_x provenant du soufre contenu dans le dépôt venant de la colonne montante de vaporisation sélective.

La présente invention concerne un procédé de craquage catalytique d'une charge d'hydrocarbures contenant du soufre, qui a été préparée en vaporisant sélectivement du pétrole brut ou une fraction résiduelle de celui-ci en contact avec une colonne verticale ascendante de matière solide pratiquement inerte à une température d'environ 482 °C ou davantage, pendant un temps de séjour qui ne cause pas de cra-

quage notable, en séparant ladite matière solide des hydrocarbures ainsi vaporisés et en mettant en contact la matière solide avec de l'air pour brûler la matière carbonée déposée dessus et former des premiers produits de combustion et en

5 mettant en contact les hydrocarbures ainsi vaporisés, à une température de craquage, avec une masse de catalyseur de craquage en circulation qui comprend un constituant capable de sorber les oxydes de soufre en atmosphère oxydante et de réagir en atmosphère réductrice de manière à libérer du soufre

10 sous forme de sulfure d'hydrogène, de sorte que le catalyseur se charge d'un dépôt carboné inactivant contenant du soufre, en séparant les produits de réaction à l'état de vapeur, y compris le sulfure d'hydrogène, de la masse de catalyseur en circulation contenant le dépôt, en régénérant la masse ainsi

15 séparée par contact avec de l'air à la température voulue pour brûler le dépôt carboné et engendrer ainsi des deuxièmes produits de combustion contenant des oxydes de carbone et du soufre et régénérer le catalyseur, en séparant les deuxièmes produits de combustion du catalyseur régénéré et en ramenant

20 le catalyseur régénéré pour qu'il entre à nouveau en contact avec la charge d'hydrocarbures avec réduction du soufre associée au catalyseur régénéré.

Ce procédé étant caractérisé par le fait que l'on refroidit les premiers produits de combustion et les deuxièmes

25 produits de combustion à une température notablement inférieure à la température de régénération du catalyseur de craquage, que l'on réunit les premiers et deuxièmes produits de combustion et que l'on met en contact lesdits produits de combustion refroidis et réunis avec le catalyseur régénéré de

30 manière à causer la sorption, par la masse de catalyseur ramenée au contact de la charge, d'une quantité d'oxydes de soufre plus grande que celle qui a été sorbée pendant la régénération.

L'efficacité d'élimination des SO_x contenus dans

35 le gaz de combustion FCC et dans le gaz de combustion d'un dispositif de combustion de vaporisation sélective est améliorée.

rée par mise en contact des gaz de combustion avec l'oxyde métallique du catalyseur de craquage à une température inférieure à celle qui règne dans le régénérateur. On applique ce principe, selon l'invention, et on conserve les avantages
5 de la régénération à haute température sans les effets connus sur le réacteur, en prévoyant un procédé nouveau et un appareil pour sa mise en oeuvre. On retire séparément du régénérateur le gaz de combustion et le catalyseur régénéré, on refroidit le gaz de combustion et on le met à nouveau en con-
10 tact avec le catalyseur régénéré, en mélange avec du gaz de combustion provenant de la vaporisation sélective, dans une enceinte séparée du régénérateur FCC. Après avoir à nouveau séparé le catalyseur régénéré des gaz de combustion, on évacue ces derniers du système, de préférence après en avoir ré-
15 cupéré la chaleur sensible et on renvoie le catalyseur régénéré séparé au réacteur FCC pour un nouveau contact avec une charge d'hydrocarbures.

Un appareil typique pour la pratique de l'invention est représenté en élévation schématique par la figure
20 unique du dessin annexé.

Comme le montre ce schéma, une alimentation 1 formée d'hydrocarbures, par exemple un gazole bouillant de 316 à 538 °C environ, est amené après préchauffage à la partie inférieure de la colonne montante 2 pour se mélanger à du ca-
25 talyseur régénéré chaud introduit par le tuyau 3 muni de la valve de commande d'écoulement 4. De préférence, on réunit l'huile d'alimentation à la fraction liquide du produit provenant de la vaporisation sélective comme indiqué plus loin. Il se forme ainsi, dans la partie inférieure de la colonne
30 montante 2, une suspension de catalyseur dans des vapeurs d'hydrocarbures à une température d'au moins 510 °C mais plus fréquemment d'au moins 538 °C, qui s'écoule vers le haut à travers la colonne, dans des conditions de conversion d'hydrocarbures. La suspension initialement formée dans la colon-
35 ne montante peut être retenue, pendant qu'elle traverse celle-ci, avec un temps de séjour des hydrocarbures compris en-

tre 1 et 20 secondes.

La suspension de vapeurs d'hydrocarbures et de catalyseur formée dans la colonne montante 2 traverse celle-ci de bas en haut dans des conditions de conversion d'hydrocarbures, à au moins 482 °C et habituellement d'au moins 538 °C, avant d'arriver à la zone de séparation 5, au voisinage de la sortie de la colonne montante. Il peut y avoir plusieurs combinaisons de séparateurs à cyclone, non représentées, comprenant un premier et un deuxième séparateur à cyclone rattachés à la sortie de la colonne montante ou espacés de celle-ci pour séparer les particules de catalyseur des vapeurs d'hydrocarbures, de façon usuelle. Ces vapeurs d'hydrocarbures, en même temps que des corps gazeux séparés par un gaz d'épuisement tel que défini ci-après, sont amenées par le conduit 6 à un appareil de fractionnement non représenté. Le catalyseur séparé des vapeurs d'hydrocarbures dans les séparateurs à cyclone est amené à une couche fluidisée dense de catalyseur séparé 7 retenue au voisinage d'une partie supérieure de la zone de conversion en forme de colonne montante 2. La couche de catalyseur 7 est maintenue sous la forme d'une couche fluidisée se mouvant de haut en bas, à contre-courant des corps gazeux qui montent. Le catalyseur descend à travers une zone d'épuisement 8 située immédiatement en dessous et à contre-courant d'un gaz d'épuisement ascendant introduit dans une partie inférieure de cette zone par le conduit 9. Des déflecteurs peuvent être prévus dans la zone d'épuisement pour améliorer l'opération d'épuisement.

On maintient le catalyseur dans la zone d'épuisement 8 un temps suffisant pour effectuer une désorption à haute température de composés d'alimentation déposés et qui sont alors entraînés à la tête par le gaz d'épuisement. Les gaz d'épuisement contenant les hydrocarbures désorbés passent à travers les séparateurs à cyclone dans lesquels les fines de catalyseur entraînées sont séparées et ramenées à la couche de catalyseur. La zone de conversion d'hydrocarbures comprenant la colonne montante 2 peut se terminer dans une partie supé-

rieure élargie du récipient collecteur de catalyseur munie du dispositif d'évacuation bien connu dénommé cage d'oiseau, ou bien un raccord en T à extrémité ouverte peut être fixé à l'évacuation de la colonne montante qui n'est pas reliée directement aux séparateurs de catalyseur à cyclone. Les séparateurs à cyclone peuvent être espacés de l'évacuation de la colonne montante de sorte qu'il s'effectue une séparation initiale de catalyseur par une modification de la vitesse et de la direction de la suspension évacuée, ce qui fait que des vapeurs moins chargées de fines de catalyseur peuvent alors passer par un ou plusieurs séparateurs à cyclone avant d'arriver à une étape de séparation de produit. Un appareil approprié à cet effet est la "colonne montante à évent" décrite dans les brevets US 4 066 533 et 4 070 159. Dans toutes ces dispositions, des corps gazeux comprenant du gaz d'épuisement, des vapeurs d'hydrocarbures et des composés soufrés désorbés quittent le séparateur 5 pour être retirés, avec les hydrocarbures constituant le produit de l'opération de craquage, par le conduit 6. Des corps gazeux comprenant des vapeurs d'hydrocarbures sont envoyés par le conduit 6 à une étape de fractionnement de produit non représentée. Du catalyseur épuisé chaud à température élevée est retiré d'une partie inférieure de la zone d'épuisement par le conduit 10, pour être transféré à une zone de régénération de catalyseur, que l'on va décrire maintenant.

Le régénérateur peut être de tout style désiré, mais, de préférence, il est conçu et fonctionne de manière à brûler complètement le CO et à la température maximale de régénération pour donner du catalyseur régénéré présentant un taux résiduel minimal de coke après régénération et un gaz de régénération contenant une quantité notable d'oxygène, par exemple au moins 2 % de O_2 en poids, pour fournir une atmosphère oxydante à une étape suivante décrite ci-après. Une version moderne de la régénération est caractérisée par une colonne montante à "fluide rapide" à laquelle du catalyseur en suspension dans du gaz de régénération est amené d'une couche

fluidisée dense subissant une régénération à haute température. Le catalyseur usé venant du réacteur et le catalyseur chaud séparé au sommet de la colonne montante sont introduits tous deux dans la couche fluidisée dense où le "feu" servant
5 à régénérer le catalyseur usé est allumé par le catalyseur régénéré chaud ainsi recyclé (Voir brevets US 3 893 812 et 3 926 778).

Comme le montre le dessin, du catalyseur usé arrive par le tuyau 10 à une section inférieure élargie 11 du régéné-
10 rateur où il entre dans une couche fluidisée dense maintenue par de l'air introduit par le conduit 12. Du catalyseur venant de la couche dense de la section 11 est entraîné par du gaz de régénération chaud et monte à travers une colonne montante 13 jusqu'à l'orifice de décharge 14 pour arriver dans la zone
15 de dégagement élargie 15. La zone de dégagement 15 peut être équipée de séparateurs à cyclone et de branches descendantes, non représentés, de façon usuelle. Le catalyseur régénéré à haute température dans la section 11 et la colonne montante 13 est recueilli sous forme de couche fluidisée dans la partie
20 inférieure de la zone de dégagement 15, autour de la colonne montante 13. Une partie du catalyseur chaud recueilli est recyclée par le tuyau 16 vers la couche contenue dans la section inférieure 11, dans le but indiqué. Une autre partie, destinée à être finalement ramenée au réacteur à colonne montante
25 2, est retirée par le tuyau 17.

Des vapeurs de régénération chaudes sont retirées de la zone de dégagement 15 et se rendent par le tuyau 18 à un échangeur thermique 19, où les produits gazeux de combustion sont refroidis, de préférence par production de vapeur
30 d'eau à utiliser dans le processus, par exemple dans l'épui- seur 8. Du gaz de régénération refroidi passant par le tuyau 20 est alors mis en contact avec du catalyseur régénéré venant du tuyau 17. Ce contact peut s'effectuer dans une colonne montante menant à une zone de dégagement très semblable au
35 réacteur 2 et à la zone de dégagement 5, ou bien le gaz de régénération refroidi peut être l'agent fluidisant d'une cou-

che fluidisée dense 21 contenue dans le dispositif de mise en contact 22. Après le contact avec du catalyseur régénéré chaud, quelle que soit la façon dont il s'effectue, on débarrasse le gaz de combustion du catalyseur entraîné, de façon usuelle, par exemple au moyen de cyclones non représentés, et on l'évacue par le tuyau 23, en passant par des moyens permettant de récupérer sa chaleur sensible sous forme de vapeur d'eau dans des chaudières, sous forme de travail utile dans des turbines ou similaires, le tout de façon usuelle ; il faut noter que le gaz de combustion s'est réchauffé (mais seulement à une température inférieure à celle de régénération) en refroidissant le catalyseur régénéré pendant le contact que l'on vient de décrire.

Le catalyseur régénéré, étant du type décrit plus haut qui est capable de se combiner aux SO_x , a absorbé des SO_x ou réagi sur ceux-ci à la température plus basse et dans l'atmosphère oxydante qui règnent dans le dispositif de mise en contact 22. Le degré de cette sorption ou de cette réaction est fonction de la tension de vapeur des SO_x ou de la combinaison des SO_x avec le constituant de catalyseur capable de cette combinaison. Selon les principes usuels, cette tension de vapeur diminue à mesure que la température s'abaisse. Ainsi, le catalyseur recueille probablement une certaine quantité de SO_x dans le régénérateur et une portion supplémentaire à la température plus basse du dispositif de mise en contact 22.

Le refroidissement dans le dispositif de contact 22 joue un autre rôle important, qui est d'assurer un réglage de la température du catalyseur renvoyé au réacteur à colonne montante par le tuyau 3. La nature de ce réglage apparaîtra à l'examen de la façon dont on règle le réacteur à une température supérieure de consigne par régulation du débit de catalyseur régénéré dans le tuyau 3.

Cette température supérieure est fonction de la chaleur sensible du catalyseur et de l'alimentation, diminuée par l'endothermie de la réaction et de la vaporisation des

hydrocarbures d'alimentation. Une variation de la température supérieure du réacteur, détectée par un thermocouple approprié, est comparée à un point de consigne dans le régulateur de température 24, qui actionne la valve à tiroir 4 pour augmenter le débit de catalyseur régénéré, de manière à fournir davantage de chaleur si la température du réacteur s'abaisse, ou à diminuer le débit de catalyseur quand la température du réacteur tend à s'élever. Ces commandes sont les facteurs principaux permettant de mettre en valeur le principe de fonctionnement du FCC "thermiquement équilibré". Comme on le voit, ces commandes automatiques, qui sont essentielles à la "règle de fonctionnement" de l'unité, limitent la liberté de l'opérateur quant au réglage d'une seule variable du fonctionnement. Par exemple, lorsqu'on opère de façon classique, l'opérateur peut modifier le préchauffage de la charge mais seulement s'il accepte une diminution du débit de circulation de catalyseur (rapport C/H inférieur), lorsque la température du réacteur s'élève.

Le fonctionnement selon l'invention permet à l'opérateur de refroidir le catalyseur renvoyé jusqu'à un niveau où le craquage thermique de la charge est négligeable et de faire varier C/H à volonté, sans modifier les paramètres du réacteur ni donc le degré de combustion du coke.

Comme on l'a signalé plus haut, une partie de l'alimentation de la colonne montante FCC, 2, est constituée par le produit liquide à intervalle d'ébullition élevé provenant de la vaporisation sélective.

L'étape d'élimination du carbone et des métaux qui caractérise la vaporisation sélective est de préférence conduite dans un dispositif de mise en contact très similaire, par sa structure et son fonctionnement, aux réacteurs à colonne montante utilisés dans les unités FCC modernes. Typiquement, on introduit à l'extrémité inférieure d'un conduit vertical un résidu d'alimentation, qui peut être un résidu de distillation sous vide bouillant au-dessus de 482 °C ou un résidu de distillation atmosphérique qui peut contenir des

constituants bouillant à 260 °C seulement. On peut introduire du brut entier, mais il est préférable de séparer un gazole par distillation pour obtenir l'huile d'alimentation de la colonne montante FCC 2. On ajoute avec l'alimentation des
5 corps volatils tels que les hydrocarbures légers recyclés dans le processus de la vapeur d'eau et/ou de l'eau, en quantités telles qu'elles diminuent notablement la pression partielle d'hydrocarbures. Les pressions seront suffisantes pour surmonter les pertes de charge, par exemple de 103 à 345 kPa.
10 On peut préchauffer la charge, dans un four non représenté, avant de l'introduire dans le dispositif de contact à colonne montante, à tout niveau désiré inférieur à la température de craquage thermique, par exemple de 93 à 427 °C, de préférence de 149 à 371 °C. Des températures plus élevées causent un cra-
15 quage thermique de l'alimentation avec formation de naphta à bas indice d'octane.

L'alimentation, diluée par des hydrocarbures légers, de la vapeur d'eau ou similaire, monte dans le dispositif de mise en contact 25 à une grande vitesse, par exemple
20 12 m/s. On introduit dans l'alimentation un solide inerte chaud sous forme finement divisée, venant d'un tuyau 26, en quantité voulue et à la température voulue pour donner un mélange ayant une température convenablement élevée pour volatiliser tous les constituants de l'alimentation, excepté les
25 composés très lourds à haute teneur en carbone Conradson et en métaux.

L'agent de contact solide est pratiquement inerte, en ce sens qu'il cause le minimum de craquage des hydrocarbures lourds à l'essai normalisé de microactivité que l'on
30 conduit en mesurant la quantité de gazole converti en gaz, en essence et en coke par contact avec le solide dans une couche fixe. La charge, dans cet essai, est formée de 0,8 g de gazole du centre des Etats-Unis, ayant une densité API de 27°, mis en contact avec 4 g de catalyseur, pendant un temps d'a-
35 menée d'huile de 48 secondes à 488 °C. On obtient ainsi un rapport catalyseur/huile de 5 à une vitesse spatiale horaire

de 15. A cet essai, le solide ici utilisé présente une micro-activité inférieure à 20, de préférence d'environ 10. Un solide préférentiel est formé de microsphères de kaolin calciné. D'autres solides inertes appropriés comprennent le coke de
5 pétrole ou de houille et, en général, tout solide répondant aux critères indiqués.

Les microsphères de kaolin calciné utilisées de préférence dans le procédé de l'invention sont connues et servent de réactif chimique avec une solution d'hydroxyde de sodium dans la fabrication de catalyseurs de craquage zéolitiques fluides, comme décrit dans le brevet US 3 647 718. Dans la pratique de l'invention, par contre, les microsphères de kaolin calciné ne servent pas de réactif chimique. Ainsi, la composition chimique des microsphères de kaolin calciné uti-
10 lisées dans la pratique de l'invention correspond à celle d'un kaolin déshydraté. Typiquement, elles contiennent à l'analyse environ 51 à 53 % (en poids) de SiO_2 , 41 à 45 % d' Al_2O_3 et 0 à 1 % de H_2O , le reste étant formé de moindres quantités d'impuretés indigènes, notamment de fer, de titane et de mé-
15 taux alcalino-terreux. Généralement, la teneur en fer (exprimée en Fe_2O_3) est d'environ 0,5 % en poids et la teneur en titane (exprimée en TiO_2) d'environ 2 %.

On fabrique de préférence les microsphères en séchant par pulvérisation une suspension aqueuse de kaolin. Le
25 mot "kaolin" employé ici s'étend aux argiles dont le constituant minéral principal est la kaolinite, l'halloysite, la nacrite, la dickite, l'anauxite ou un mélange de celles-ci. De préférence, on utilise une argile hydratée plastique en fines particules, c'est-à-dire contenant une quantité notable
30 de particules inférieures à 1 μm , pour obtenir des microsphères ayant une résistance mécanique appropriée.

Il est préférable, dans certains cas, de calciner les microsphères à des températures d'environ 871 à 1149 °C, afin d'obtenir des particules de dureté maximale, mais il est
35 possible de déshydrater les microsphères par calcination à de plus basses températures, par exemple à des températures de

538 à 871 °C, de manière à convertir l'argile en matière appelée "métakaolin". Après calcination, il faut refroidir les microsphères et les fractionner si nécessaire pour récupérer la fraction qui se situe dans la gamme de grosseur désirée.

5 Le volume de pores des microsphères varie légèrement avec la température de calcination et la durée de calcination. L'analyse de distribution de grosseur de pores d'un échantillon représentatif, obtenue avec un analyseur de type Desorpta utilisant la désorption d'azote, indique que la plu-
10 part des pores ont des diamètres de 15 à 50 nm.

La surface spécifique des microsphères calcinées est habituellement de 10 à 15 m²/g, telle qu'on la mesure par la méthode B.E.T. bien connue utilisant l'absorption d'azote. On notera que la surface spécifique des catalyseurs zéoliti-
15 ques fluides commerciaux est considérablement supérieure, dépassant généralement 100 m²/g telle qu'on la mesure par la méthode B.E.T.

D'autres solides ayant une faible activité catalytique et une grosseur de particules similaires peuvent servir, par exemple le coke, comme on l'a décrit plus haut. En
20 général, les solides peu coûteux sont recommandés, puisqu'il est parfois désirable de rejeter de temps en temps une part notable de l'agent de contact contenu dans le système et de le remplacer par de l'agent frais pour maintenir un taux de
25 métaux approprié. Etant donné que le solide est de préférence de faible porosité, ce qui entraîne un dépôt principalement sur des surfaces extérieures, l'invention envisage d'user les
particules, par exemple dans une colonne d'air à une vitesse qui permet un reflux des solides pour l'élimination des dé-
30 pôts métalliques extérieurs.

La longueur du dispositif de contact à colonne montante 25 est telle qu'elle assure un temps de contact très court entre l'alimentation et l'agent de contact, moins de 5 secondes environ et de préférence 0,5 seconde ou moins. Le
35 temps de contact doit être assez long pour assurer une bonne uniformité de contact entre l'alimentation et l'agent de con-

tact, par exemple au moins 0,1 seconde.

Au sommet de la colonne montante, par exemple à une hauteur de 4,5 à 6 m au-dessus du point d'introduction d'agent de contact par le tuyau 26 à une vitesse d'amenée
5 de 12 m/s, on sépare aussi rapidement que possible les hydrocarbures vaporisés des solides en particules portant les dépôts riches en carbone Conradson et en métaux s'il y a lieu. On peut y parvenir en déchargeant la colonne montante dans une grande zone de dégagement définie par l'enceinte 27. Le
10 dégagement dans l'enceinte 27 est de la même nature générale que celui qui est décrit plus haut à propos du récipient FCC 5.

Les hydrocarbures vaporisés séparés dans l'enceinte 27 passent par le tuyau 28 pour se mélanger à de l'hydro-
15 carbure liquide froid introduit par le tuyau 29 pour tremper le craquage thermique. Le produit trempé est refroidi dans le condenseur 30 et amené au séparateur 31 d'où l'on retire les gaz pour servir de combustible. On retire l'eau s'il y a lieu par le tuyau 32, de préférence pour la recycler au dispositif
20 de contact pour la production de vapeur destinée à servir d'adjuvant dans la vaporisation de la charge en bas de la colonne et/ou dans la dissipation de chaleur du dispositif de combustion. Le condenseur 30 est avantageusement disposé comme un échangeur thermique pour préchauffer la charge amenée au
25 contacteur ou préchauffer la charge amenée à l'unité FCC décrite plus haut, etc. Le séparateur 31 peut comporter un fractionnement pour donner un courant de naphta en 33.

Dans un mode d'exécution, on conduit avantageusement la trempe dans une colonne équipée de zones de contact
30 vapeur-liquide telles que des plateaux à disque et à tore et des plateaux à clapets. Les queues de cette colonne d'extinction pourraient se rendre directement au craquage catalytique, les têtes se rendant au condenseur 30 et au séparateur 31.

On peut obtenir certains avantages dans le système
35 en utilisant des hydrocarbures légers recyclés en bas du dispositif de mise en contact à colonne montante 25 pour diminuer

la tension de vapeur. Il est évident que, si l'on veut recycler à cet effet de l'eau venant du séparateur 31, il faut que l'effluent du dispositif de mise en contact soit refroidi au point de condensation de l'eau qui, dans ce système vapeur d'eau/vapeur d'hydrocarbures, est d'environ 66 °C. Lorsqu'on utilise des hydrocarbures pour diminuer la tension de vapeur, la condensation devient superflue et l'effluent de la colonne montante (moins la quantité recyclée pour diminuer la tension de vapeur) peut être envoyé directement à un réacteur de craquage catalytique. En pareil cas, le dispositif de mise en contact joue le rôle de four de préchauffage pour le dispositif de craquage catalytique.

Le recyclage d'hydrocarbures donne un avantage similaire, lorsqu'on amène du brut entier ou du brut étêté au dispositif de mise en contact 25 et que l'on fait arriver l'effluent à une colonne à fractionner. En pareil cas, le dispositif de mise en contact joue le rôle d'un four à brut préchauffant la charge destinée au stade de distillation du brut, outre qu'il élimine les sels, les métaux et le carbone Conradson. Les fractions tirées du dispositif à brut comprennent des hydrocarbures à recycler, de l'essence, du pétrole lampant, du gazole et des queues lourdes destinés à servir de combustible, de charge FCC ou similaire.

Les hydrocarbures légers, de préférence recyclés dans le processus, seront choisis de façon qu'ils bouillent en dessous de la température de mise en contact dans la colonne montante 25. Ces hydrocarbures légers peuvent être la fraction de gaz tirée du procédé ou un hydrocarbure gazeux similaire provenant d'une autre source. Ou encore, les hydrocarbures servant à faciliter la vaporisation de la charge peuvent être le naphta, le pétrole lampant ou le gazole. Ceux-ci peuvent provenir de sources extérieures, mais ils sont obtenus de préférence par recyclage dans le procédé.

La phase d'hydrocarbures liquides venant du séparateur 31 peut être une fraction de résidu débarrassée de sels, de carbone et de métaux et qui est alors une charge sa-

tisfaisante pour le craquage catalytique. Ce produit du contact dans la colonne montante 25 peut servir en partie de liquide d'extinction dans le tuyau 29. Le reste est de préférence transféré directement au dispositif de craquage catalytique par le tuyau 34.

Pour en revenir au récipient de dégagement 27, des solides inertes séparés des hydrocarbures tombent dans une couche fluidisée contenue dans le dispositif d'épuisement 35. De la vapeur d'eau ou des hydrocarbures légers venant du tuyau 36 entraînent les corps volatils des particules solides inertes portant un dépôt riche en carbone Conradson et en composés métalliques et les corps volatils se rendent alors, par un tuyau 37, à l'entrée du dispositif de combustion 38. Le tuyau 37 se décharge dans une couche dense 39 contenue dans la partie inférieure du dispositif de combustion 38, où il rencontre une colonne ascendante d'air introduit par le tuyau 47 et se mélange à des particules inertes chaudes venant du recyclage 40 du dispositif de combustion, de sorte que la température du mélange s'élève rapidement au niveau de combustion des dépôts provenant du traitement des résidus, soit 649 à 760 °C. Le courant d'air entraîne la masse en combustion à travers une colonne montante resserrée 41 pour se décharger en 42 dans une zone de dégagement agrandie 43. Les particules brûlées chaudes, maintenant largement exemptes de dépôt combustible, tombent au fond de la zone de dégagement, d'où une partie se rend au recyclage 40 et une autre partie au tuyau 26 pour l'amenée au dispositif de mise en contact 25 après épuisement à la vapeur d'eau. Etant donné les températures très élevées qui peuvent être atteintes dans ce type de brûleur et en présence d'un excès stoechiométrique d'oxygène, le CO brûle en donnant un gaz de combustion contenant très peu de ce gaz. Dans d'autres types de brûleurs, il se peut que les produits de combustion contiennent des quantités notables de CO que l'on peut brûler pour sa teneur en chaleur, dans des chaudières à CO du type communément utilisé dans les unités FCC.

Dans le type de dispositif de combustion représenté, les produits de combustion gazeux contenant du dioxyde de carbone, un peu d'oxygène résiduel, de l'azote, des oxydes de soufre et éventuellement une trace de CO, sont débarrassés des traces de solides en suspension dans des cyclones classiques et évacués du dispositif de combustion par le tuyau 44.

Bien que le système que l'on vient de décrire ait une ressemblance superficielle avec une unité FCC, son fonctionnement est très différent du FCC. Chose plus importante, on fait fonctionner le dispositif de mise en contact 25 de manière à éliminer de la charge une quantité qui ne dépasse pas beaucoup l'indice de carbone Conradson de l'alimentation. Cela s'oppose à la "conversion" FCC normale de 50 à 70 %, mesurée en tant que pourcentage du produit FCC qui ne bout pas dans l'intervalle de la charge. Le pourcentage éliminé par le présent procédé est de préférence de l'ordre de 10 à 20 % de la charge et il est constitué par du gaz, de l'essence et du dépôt sur l'agent de contact solide. La quantité éliminée dans l'intervalle d'ébullition de la charge dépassera rarement, en poids, 3 à 4 fois l'indice de carbone Conradson de la charge. On obtient ce résultat par une très faible sévérité de craquage due au caractère inerte du solide et au temps de séjour très court à la température de craquage. De façon bien connue, la sévérité du craquage est fonction du temps et de la température. On peut compenser une température plus élevée par un temps de séjour plus court et vice versa.

Le gaz de combustion passant dans le tuyau 44 et venant du dispositif de vaporisation sélective est avantageusement refroidi dans l'échangeur thermique 45 et réuni au gaz de combustion refroidi du régénérateur FCC, venant de l'échangeur thermique 19. Le courant global passe à travers le dispositif de mise en contact 21, de la façon décrite plus haut. L'invention envisage aussi de faire fonctionner le régénérateur FCC et le dispositif de vaporisation sélective dans des conditions où l'amenée d'air est restreinte, ce qui donne des quantités notables de CO dans les gaz de combustion. En pa-

reil cas, le refroidissement dans les échangeurs thermiques se fait à une température inférieure au point d'inflammation de CO, par exemple 538 °C, et on ajoute de l'air par le tuyau 46 pour assurer l'atmosphère oxydante désirée dans le dispositif de mise en contact 21. En pareil cas, l'effluent du tuyau 23 aura une valeur notable de combustible, que l'on peut récupérer en envoyant l'effluent à une chaudière à CO de conception connue et en y élevant à température à un niveau de combustion de CO, par exemple à 732 °C et en engendrant de la vapeur d'eau avant de rejeter les gaz de combustion dans l'atmosphère.

Dans des modes d'exécution préférentiels, l'invention envisage de faire circuler dans des unités FCC une masse de catalyseur comprenant un agent capable de réagir sur les SO_x ou de les sorber et de causer un contact des gaz de combustion réunis avec au moins une partie de la masse de catalyseur en circulation, dans des conditions favorisant le transfert de SO_x du gaz de combustion à la masse de catalyseur. Un sulfate métallique typique présente une tension de vapeur qui détermine le taux minimal de SO_x qui doit exister dans la phase vapeur pour toute température particulière. Plus la température est élevée, plus la tension de vapeur est élevée, ce qui entraîne une plus forte concentration de SO_x dans la phase vapeur, au détriment du soufre fixé dans le catalyseur solide. La quantité de soufre converti en H₂S par réduction dans l'atmosphère réductrice du réacteur est limitée au maximum à celle qui est amenée à l'atmosphère réductrice du réacteur FCC en mélange avec les constituants de la masse de catalyseur.

On évite largement cette contrainte et on obtient d'autres avantages en faisant passer au moins une partie du catalyseur régénéré, sortant à haute température du régénérateur, en contact avec un courant refroidi de gaz de combustion de régénérateur, de sorte que le catalyseur et le gaz de combustion sont mis en contact à une température inférieure (tension de vapeur de SO_x inférieure) à celle qui règne dans

le régénérateur lui-même. Il est préférable que le contact à plus basse température entre le catalyseur régénéré et le gaz de combustion se fasse sur la base du débit complet, c'est-à-dire que le courant total de catalyseur régénéré soit
5 mis en contact à plus basse température avec le courant total de gaz de combustion, comme le montre le dessin. On expliquera davantage l'invention en ce qui concerne ce débit complet, mais l'homme de l'art verra facilement comment on peut appliquer l'invention à un moindre débit de gaz de combustion, à
10 un moindre débit de catalyseur régénéré ou aux deux à la fois, en détournant une partie du gaz de combustion directement vers la récupération de chaleur et la cheminée et/ou une partie du catalyseur régénéré directement vers le réacteur.

Aux fins indiquées, l'invention envisage de faire
15 passer le gaz de combustion, en totalité ou en partie, à travers une zone d'échange thermique telle que les générateurs de vapeur 19 et 45, pour abaisser sa température dans une mesure telle qu'au contact de catalyseur régénéré chaud, le mélange ait une température inférieure d'au moins 5,6 °C à la
20 température où l'on a séparé le gaz de combustion et le catalyseur dans la zone de dégagement 15. Généralement, il faut pour cela que la température du gaz de combustion soit abaissée d'environ 56 °C ou davantage dans l'échangeur thermique, valeur qui est sujette à variation selon les proportions de
25 gaz de combustion et de catalyseur régénéré à nouveau mises en contact après séparation dans le régénérateur. Dans un mode préférentiel, on fait fonctionner le régénérateur de manière à maintenir une température d'au moins environ 649 °C, pouvant aller jusqu'à environ 746 °C, au point de séparation
30 entre le gaz de combustion et le catalyseur régénéré et on refroidit le gaz de combustion à une température inférieure à environ 260 °C. Lors de la mise en contact du gaz de combustion entre 204 et 260 °C avec du catalyseur régénéré à 704°C, la température du mélange est de 663 à 677 °C, en supposant
35 que l'air de régénération soit en quantité voulue pour réaliser une conversion importante de CO en CO₂ dans le régénéra-

teur, c'est-à-dire jusqu'à moins de 1 000 ppm de CO dans le gaz de combustion. Une telle combustion pratiquement complète de CO exige habituellement un excès d'oxygène, de sorte que la teneur en oxygène du gaz de combustion est de 1 à 2 %.

5 Il est évident qu'une masse de catalyseur capable de fixer les SO_x absorbe ces composés dans le régénérateur en quantité voulue pour approcher de l'équilibre thermodynamique avec le gaz de combustion du régénérateur, dont elle se sépare dans la zone de dégagement 15. A la température de
10 contact plus basse avec du gaz de combustion du régénérateur refroidi, la masse de catalyseur n'est plus en équilibre avec le gaz de combustion et recueille un supplément de SO_x de manière à approcher d'un nouvel équilibre à la nouvelle température de contact.

15 Il est évident aussi que, du point de vue théorique, il est sans importance que le refroidissement soit appliqué au gaz de combustion, au catalyseur régénéré ou à tous les deux. L'effet net du contact renouvelé à plus basse température est nécessairement le même. Toutefois, pour des rai-
20 sons pratiques d'efficacité de transfert de chaleur, il est préférable que le refroidissement soit appliqué au gaz de combustion, si l'on peut effectuer ainsi le degré désiré de refroidissement tout en maintenant une différence de température efficace de part et d'autre des surfaces de transfert
25 de chaleur.

Le degré de refroidissement, de la température du régénérateur et du dispositif de combustion à celle du contact renouvelé entre catalyseur et gaz de combustion du régénérateur sera notable, d'au moins 13,9 °C, afin que, lors du
30 contact renouvelé, le catalyseur recueille une quantité de SO_x notablement supérieure à celle qu'il a recueillie dans le régénérateur. La température minimale du contact renouvelé sera déterminée par le besoin de chaleur du réacteur à colonne montante pour la vaporisation de la charge, le chauffage
35 de la charge à la température de réaction et l'endothermie de la réaction, compte tenu du degré de préchauffage appliqué

à la charge avant l'admission au réacteur à colonne montante. On se rappellera qu'il faut éviter un craquage thermique de la charge afin d'obtenir la qualité maximale (indice d'octane) de l'essence fabriquée dans l'unité. Pour cette raison, le
5 préchauffage de la charge est limité à une température inférieure à environ 399 °C. Pour la même raison, il est avantageux d'abaisser la température du contact renouvelé entre catalyseur régénéré et gaz de combustion du régénérateur, outre l'avantage quant à l'absorption de SO_x à plus basse température.
10

Pour récapituler, il est avantageux de régénérer le catalyseur à haute température, de préférence entre 649 et 746 °C, et la tendance actuelle est à l'adoption de températures de régénération encore plus élevées pour réaliser une
15 élimination plus poussée du coke et améliorer l'activité et la sélectivité que peut ainsi avoir le catalyseur. Ces températures de régénération plus élevées nuisent à la propriété que possède le catalyseur d'éliminer les SO_x des gaz de combustion et tend à causer un craquage thermique de la charge
20 et un bas rapport C/H dans le réacteur, au détriment du rendement et de la qualité de l'essence. Par l'étape unique de mise en contact du catalyseur régénéré et du gaz de combustion à température abaissée, toutes ces difficultés sont diminuées dans une mesure qui dépend du degré d'abaissement de température.
25 ture. Ces avantages sont particulièrement importants dans les unités utilisant un catalyseur de craquage du type zéolite à cause de la sensibilité de ce catalyseur aux taux résiduels de coke, facteur qui est surtout amélioré par la régénération à haute température.

30 Les réactifs solides qui causent la réduction des SO_x dans le gaz de combustion du régénérateur ont été décrits abondamment dans les brevets et la littérature technique cités plus haut. On peut incorporer de tels réactifs à la masse de catalyseur sous forme de particules séparées distinctes du
35 catalyseur de craquage de façon qu'elles circulent avec lui, mais, de préférence, elles font partie intégrante des parti-

cules de catalyseur de craquage. On prépare une forme préférentielle de catalyseur en traitant par une solution de caustique un complexe d'argile riche en alumine, spécialement préparé. Ce traitement forme de la zéolite cristalline d'aluminosilicate au sein de la masse dérivée de l'argile. Après un traitement approprié d'échange d'ions, le complexe devient un catalyseur de craquage stable ayant une grande activité et une grande sélectivité. Il semble que l'alumine résiduelle du produit composite soit responsable du fait que le catalyseur soit capable d'éliminer les SO_x du gaz de combustion du régénérateur. La préparation et l'activation de catalyseurs de ce genre sont décrites plus en détail par les brevets US 3 506 594, 3 647 718 et 3 657 154.

Un grand nombre d'oxydes et de mélanges d'oxydes pouvant réagir sur les SO_x sont décrits dans la technique antérieure. Ils sont tous capables de profiter de l'utilisation conformément aux principes de l'invention. En général, ces composés sont des solides stables à la température du régénérateur FCC, en ce sens qu'ils ne fondent pas, ne se subliment pas et ne se décomposent pas à ces températures. Les oxydes utilisables sont thermodynamiquement capables d'absorber les SO_x lors du contact renouvelé entre le catalyseur régénéré et le gaz de combustion à la température de ce contact (inférieure à la température maximale du régénérateur) en atmosphère oxydante. Les composés soufrés formés sont susceptibles d'être réduits par les hydrocarbures à la température de craquage du réacteur, par exemple 454 à 538 °C, pour former H_2S et, ainsi, régénérer les propriétés d'adsorption de SO_x que possèdent les oxydes, en atmosphère oxydante.

Parmi les oxydes décrits antérieurement à cet effet, outre l'alumine qui est ici préférentielle, on peut mentionner les oxydes de métaux du groupe IIA, par exemple de magnésium, indiqués dans les brevets US 3 835 031 et 3 699 037, les oxydes de cérium mentionnés dans le brevet US 4 001 375 et les différents constituants métalliques décrits dans le DE-OS 2 657 403, comprenant des composés de sodium, de scan-

dium, de titane, de fer, de chrome, de molybdène, de magnésium, de cobalt, de nickel, d'antimoine, de cuivre, de zinc, de cadmium, de terres rares et de plomb. Ils ont une efficacité variable à différentes températures et on les appliquera
5 au catalyseur de craquage ou on les mélangera à celui-ci, selon ce qu'indiquent les conditions d'une situation particulière et en appliquant les connaissances et l'habileté de l'homme de l'art. Les techniques permettant d'incorporer le composé désiré comprennent l'imprégnation avec un sel décom-
10 posable en oxyde, le malaxage de l'oxyde avec les constituants du catalyseur de craquage, le séchage par pulvérisation d'une bouillie de constituants mélangés et similaires.

Pour avoir les meilleurs résultats, il est préférable de conduire la régénération en vue d'une combustion pra-
15 tiquement complète du CO (gaz de combustion contenant moins de 1 000 ppm de CO) dans le régénérateur, dans les conditions voulues pour communiquer la chaleur de combustion de CO au catalyseur, car cette technique permet une combustion jusqu'à de très faibles taux résiduels de coke, par exemple 0,1 % et
20 une haute température du catalyseur régénéré, de l'ordre de 704 °C. Le moyen préférentiel d'obtenir ce résultat est de brûler le CO dans la couche dense du régénérateur à l'aide d'un catalyseur activé à cet effet par une petite quantité d'un métal des périodes 5 ou 6 du groupe VIII de la Classifi-
25 cation Périodique, par exemple de 1 à 5 ppm de platine.

Dans une opération typique selon l'invention, on prépare le catalyseur de la façon décrite dans le brevet US 4 071 436, ce qui donne une alumine capable de sorber les SO_x dans l'atmosphère oxydante du régénérateur et de les décom-
30 ser dans l'atmosphère réductrice du réacteur pour libérer le soufre sous forme de H_2S et régénérer la capacité de sorption de SO_x . On peut imprégner le catalyseur d'une solution aqueuse d'un composé ammine-platine en quantité voulue pour donner 4 ppm de platine métallique, sur le poids sec du catalyseur.
35 Lorsqu'on utilise ce catalyseur pour le craquage en colonne montante d'un gazole à 510 °C, les produits comprennent de

l'essence d'automobile de bonne qualité avec un haut rendement. On sépare le catalyseur des hydrocarbures formés par la réaction et du H_2S et on l'épuise à la vapeur pour éliminer les corps volatils. On régénère le catalyseur épuisé avec la
5 quantité d'air voulue pour fournir de l'oxygène assurant une combustion pratiquement complète jusqu'à de faibles taux de CO , à une température de tête du régénérateur d'environ $704^{\circ}C$. On sépare le gaz de combustion du catalyseur régénéré à cette température, on le refroidit à $204^{\circ}C$ et on le met à nouveau
10 en contact avec le catalyseur régénéré chaud pour donner au mélange une température d'environ $663^{\circ}C$. A cette température de contact abaissée, le catalyseur sorbe une quantité notable de SO_x dépassant celle qui est sorbée dans le régénérateur, après quoi on l'épuise et on le ramène au réacteur à colonne
15 montante.

Le procédé, sous sa forme préférentielle, assure donc une diminution notable des émissions de CO et de SO_x , tout en fournissant à l'opérateur une variable supplémentaire pouvant être commandée, pour le réglage de la réaction de cra-
20 quage.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de craquage catalytique d'une charge d'hydrocarbures contenant du soufre, qui a été préparée en vaporisant sélectivement du pétrole brut ou une fraction résiduelle de celui-ci en contact avec une colonne verticale ascendante de matière solide pratiquement inerte à une température d'environ 482 °C ou davantage, pendant un temps de séjour qui ne cause pas de craquage notable, en séparant la-
5 dite matière solide des hydrocarbures ainsi vaporisés et en mettant en contact la matière solide avec de l'air pour brû-
10 ler la matière carbonée déposée dessus et former des premiers produits de combustion et en mettant en contact les hydrocarbures ainsi vaporisés, à une température de craquage, avec une masse de catalyseur de craquage en circulation qui com-
prend un constituant capable de sorber les oxydes de soufre
15 en atmosphère oxydante et de réagir en atmosphère réductrice de manière à libérer du soufre sous forme de sulfure d'hydrogène, de sorte que le catalyseur se charge d'un dépôt car-
boné inactivant contenant du soufre, en séparant les produits de réaction à l'état de vapeur, y compris le sulfure d'hydro-
20 gène, de la masse de catalyseur en circulation contenant le dépôt, en régénérant la masse ainsi séparée par contact avec de l'air à la température voulue pour brûler le dépôt carboné et engendrer ainsi des deuxièmes produits de combustion con-
tenant des oxydes de carbone et du soufre et régénérer le ca-
25 talyseur, en séparant les deuxièmes produits de combustion du catalyseur régénéré et en ramenant le catalyseur régénéré pour qu'il entre à nouveau en contact avec la charge d'hydrocarbu-
res avec réduction du soufre associé au catalyseur régénéré.

Ce procédé étant caractérisé par le fait que l'on
30 refroidit les premiers produits de combustion et les deuxièmes produits de combustion à une température notablement inférieure à la température de régénération du catalyseur de craquage, que l'on réunit les premiers et deuxièmes produits de combustion et que l'on met en contact lesdits produits de com-
35 bustion refroidis et réunis avec le catalyseur régénéré de ma-

nière à causer la sorption, par la masse de catalyseur ramenée au contact de la charge, d'une quantité d'oxydes de soufre plus grande que celle qui a été sorbée pendant la régénération.

5 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, pour effectuer le contact avec la charge d'hydrocarbures et le contact avec l'air, on met en suspension la masse de catalyseur respectivement dans la charge et dans l'air.

10 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on conduit dans une colonne montante le contact du catalyseur régénéré avec la charge d'hydrocarbures et que l'on règle la quantité de catalyseur régénéré chaud ainsi mis en contact de manière à maintenir une température
15 supérieure pré réglée dans la colonne montante.

 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on règle la température du contact entre le catalyseur régénéré et les produits de combustion réunis de manière à régler la quantité de catalyseur régénéré chaud
20 mis en contact avec la charge d'hydrocarbures.

