

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 875 509

21) N° d'enregistrement national : 04 09936

51) Int Cl⁸ : C 10 G 65/12 (2006.01)

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 20.09.04.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.03.06 Bulletin 06/12.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

72) Inventeur(s) : GAUTHIER THIERRY, COLLADO
CYRIL, RANC ALAIN et KRESSMANN STEPHANE.

73) Titulaire(s) :

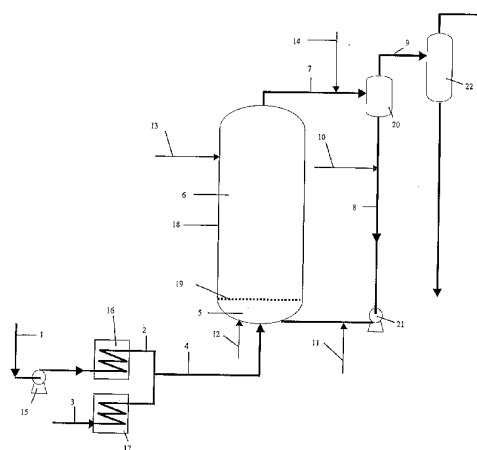
74) Mandataire(s) :

54) PROCÉDE D'HYDROCONVERSION D'UNE CHARGE LOURDE AVEC UN CATALYSEUR DISPERSÉ.

57) L'invention concerne un procédé d'hydroconversion dans une zone réactionnelle (de préférence en lit bouillonnant et/ou en slurry) de charges hydrocarbonées lourdes liquides contenant du soufre, en présence d'hydrogène et d'une phase solide catalytique, ladite phase solide étant obtenue à partir d'un précurseur catalytique, procédé dans lequel le précurseur catalytique est injecté dans une partie des produits liquides de conversion qui contiennent du soufre d'hydrogène dissous, des asphaltènes et/ou des résines, dans des conditions de température et de pression proches de celles de leur sortie de la zone réactionnelle et le mélange obtenu est injecté dans la zone réactionnelle.

De préférence, le précurseur catalytique est injecté dans la partie des effluents de conversion qui est recyclée à l'entrée du réacteur.

L'invention concerne également un dispositif utilisable pour mettre en oeuvre ce procédé.



FR 2 875 509 - A1



Domaine de l'invention :

La présente invention concerne un procédé d'hydroconversion d'une charge pétrolière lourde dans lequel celle-ci subit des réactions de craquage et / ou de purification en présence d'hydrogène et un dispositif utilisable pour mettre en oeuvre ce procédé.

5 L'invention s'applique donc particulièrement aux procédés d'hydrocraquage et d'hydrotraitement tels que les procédés d'hydrodésulfuration, d'hydrodéazotation, d'hydrodémétallisation ou d'hydrodéaromatisation de diverses coupes pétrolières.

Les charges traitées par ce type de procédé sont des charges lourdes telles que des distillats ou des résidus issus de la distillation du pétrole sous vide. Les charges traitées
10 peuvent également être des charbons ou cokes introduits en suspension dans des coupes pétrolières liquides. Plus généralement, le procédé est particulièrement adapté aux traitement de coupes pétrolières telles que les résidus atmosphériques obtenus par distillation atmosphérique en fond de colonne ou une fraction de ces résidus, ou les résidus issus de la distillation sous vide (fond de colonne). Ces coupes sont généralement
15 caractérisées par une température d'ébullition supérieure à 340°C pour au moins 90% en poids de la coupe. Le procédé s'applique particulièrement aux charges lourdes ayant une température d'ébullition supérieure à 540°C pour au moins 80% pds de la charge. Elles présentent (charges fraîches) une viscosité inférieure à 40.000 cSt à 100°C, et de préférence inférieure à 20.000 cSt à 100°C. Elles doivent généralement être converties pour produire
20 des produits finis tels que le gazole, l'essence et les GPL, de température d'ébullition plus faible. Ces coupes sont généralement également purifiées car elles contiennent des quantités de soufre, de métaux (notamment le nickel et le vanadium), d'azote, de carbone conradson et d'asphaltènes qui doivent diminuer pour permettre aux coupes plus légères produites par conversion d'être traitées dans des procédés de purification en aval ou pour
25 satisfaire aux spécifications des produits finaux.

Plus précisément ladite invention permet d'injecter une phase dispersée contenant un précurseur catalytique favorisant l'hydroconversion et de procéder à son activation grâce à un contact rapide dans les conditions appropriées à son activation sans le dégrader
30 thermiquement pour former une phase catalytique active dans le réacteur et puis de procéder à l'hydroconversion des produits lourds dans une ou plusieurs zones réactionnelles en présence d'hydrogène.

En fonction des applications, l'injection de précurseur catalytique pourra ou non être effectuée en présence d'un catalyseur présent dans la zone réactionnelle. De préférence, la zone réactionnelle du procédé opère donc en lit bouillonnant (présence d'un catalyseur tel que défini ci-après) ou en slurry (en présence d'une phase catalytique circulante).

5

Plus particulièrement mais non limitativement, la présente invention trouve par exemple son application dans la conversion d'une charge lourde d'hydrocarbures introduite essentiellement liquide dans une zone réactionnelle, ladite conversion s'effectuant par mise en contact avec une phase gazeuse, comprenant de l'hydrogène (hydroconversion) et avec
10 une phase catalytique et/ou un catalyseur, dans des conditions favorables à l'hydroconversion, c'est à dire à une pression totale pouvant aller de 10 à 500 bars, préférentiellement de 20 à 300 bars, avec une pression partielle d'hydrogène variant de 10 à 500 bars, préférentiellement de 20 à 300 bars, avec une température de 300 à 600°C, et préférentiellement de 350 à 500°C, le contact s'effectuant pendant un certain temps
15 nécessaire à la conversion du résidu, allant de 5 mn à 20hr, et préférentiellement compris entre 1 et 10 hr. En fonction des applications, on pourra envisager de recycler avec la charge une partie des fractions lourdes des effluents ayant un point d'ébullition sensiblement égal ou supérieur à celui de la charge grâce à un fractionnement par distillation par exemple de l'effluent en aval de la zone réactionnelle ou du procédé (en aval de la dernière zone
20 réactionnelle).

Par la suite, le terme "phase catalytique" réfère au solide résultant de la transformation d'un précurseur catalytique injecté dans le procédé et pouvant être entraîné par le liquide, le terme catalyseur réfère lui à un solide présent dans la zone réactionnelle possédant des
25 propriétés catalytiques, et dont les propriétés de taille et de densité sont telles qu'il n'est pas entraîné par le liquide hors du réacteur. De ce fait:

- la phase catalytique voyagera donc dans la (les) zone(s) réactionnelle(s) du procédé selon l'invention et sortira (au moins en partie) du réacteur, du procédé avec les effluents liquides.
- le catalyseur restera dans le réacteur

30

Etat de la technique :

Le procédé en lit bouillonnant utilisé pour l'hydroconversion des fractions lourdes d'hydrocarbures ou du charbon est un procédé bien connu qui consiste généralement à mettre en contact, en écoulement à co-courant ascendant, une charge hydrocarbonée en

phase liquide et une phase gazeuse dans un réacteur contenant un catalyseur d'hydroconversion. La zone réactionnelle comporte de préférence au moins un réacteur équipé d'au moins un moyen de soutirage du catalyseur situé à proximité du bas du réacteur et au moins un moyen d'appoint du catalyseur à proximité du sommet dudit réacteur. Cela
5 permet d'ajouter et de soutirer en continu du catalyseur et de maintenir l'activité de celui-ci si des phénomènes de désactivation sont observés. Ladite zone réactionnelle comporte le plus souvent au moins un circuit permettant le recyclage de la phase liquide, situé à l'intérieur ou à l'extérieur de la zone de réaction, ledit recyclage étant destiné, selon une technique connue de l'homme du métier, à maintenir un niveau d'expansion du lit suffisant pour assurer
10 le bon fonctionnement de la zone réactionnelle en régime triphasique (gaz/solide/liquide). Grâce à ce recyclage, le catalyseur est maintenu à l'état fluidisé.

Le brevet US-Re25,770 décrit par exemple un tel procédé. Un mélange d'hydrocarbures liquides et d'hydrogène est injecté au travers d'un lit de catalyseur de telle manière que le lit
15 est mis en expansion. Le niveau de catalyseur est contrôlé grâce au recyclage du liquide, ledit niveau de catalyseur restant en dessous de celui du liquide. Le gaz et le liquide hydrogéné traversent une interface délimitant une zone contenant la majeure partie des particules solides du lit de catalyseur et se retrouvent dans une zone pratiquement exempte desdites particules. Après une séparation gaz/liquide des fluides issus de la réaction, lesdits
20 fluides sont divisés alors en deux fractions: une fraction contenant la majeure partie du liquide est recyclée vers la pompe d'ébullition et une autre partie est soutirée du réacteur avec le gaz.

Le procédé en lit bouillonnant met en œuvre un catalyseur supporté, contenant des métaux
25 dont l'action catalytique s'effectue sous la forme de sulfure, dont la taille est telle que le catalyseur reste globalement dans le réacteur. La vitesse liquide dans le réacteur permet de fluidiser ce catalyseur mais ne permet pas d'entraîner celui-ci à l'extérieur de la zone réactionnelle avec les effluents liquides. L'ajout et le soutirage de catalyseur en continu est possible et permet de compenser la désactivation du catalyseur.

30 Le brevet US2003/0021738 montre une nouvelle mise en œuvre en lit bouillonnant permettant de plus de séparer dans le réacteur les effluents gaz des effluents liquide. Cette mise en œuvre nouvelle est intéressante car elle permet d'évacuer les effluents liquides séparément des effluents gazeux, tout en assurant un recyclage de liquide au réacteur, cette

séparation s'effectuant aux conditions de température et de pression du réacteur. Elle constitue une mise en œuvre évoluée des technologies slurry et lit bouillonnant adaptée à l'hydroconversion des résidus permettant de limiter le nombre d'équipements haute pression de la zone réactionnelle tout en maintenant un contrôle aisé des paramètres opératoires importants (niveau du liquide et niveau du catalyseur dans le réacteur).

Le brevet US 3,231,488 montre qu'il est également possible d'obtenir un hydrosulfuration de charges lourdes en présence d'un catalyseur soluble. Dans ce brevet, les inventeurs revendiquent que des métaux injectés sous une forme organo-métallique (l'ensemble formant un précurseur catalytique) puissent former en présence d'autres substances (telles que les asphaltènes des colloïdes), en présence d'hydrogène et ou d'H₂S une phase catalytique finement dispersée permettant l'hydrosulfuration du résidu après injection dans la charge. Cet agent catalytique traverse alors la zone réactionnelle sans être séparé du liquide dans le réacteur. Bien que cela ne soit pas connu avec précision, la taille des particules de la phase catalytique formées dans ce type de procédé reste suffisamment petite pour qu'il soit difficile de fluidiser ces particules dans la zone réactionnelle sans les entraîner avec le liquide. On parle alors d'une mise en œuvre en slurry contrairement au procédé précédent mis en œuvre en lit bouillonnant. Des exemples de réacteurs fonctionnant selon les principes propres aux lits en suspension (slurry) et aux lits bouillonnants ainsi que leurs principales applications sont par exemple décrits dans « Chemical reactors, P. Trambouze, H. Van landeghem et J.P. Wauquier, ed. Technip (1988).

Dans le brevet US 4,244,839, C.L. Aldridge et R. Bearden revendiquent une phase catalytique, notamment pour l'hydroconversion des résidus, préparé à partir d'un précurseur catalytique contenant un composé métallique décomposable thermiquement qui est contacté avec une charge contenant du carbone conradson puis mis en contact à haute température en présence d'hydrogène et d'H₂S. De nombreux précurseurs catalytiques peuvent jouer le rôle de composé métallique décomposable thermiquement; dans ce brevet sont évoqués le naphthénate de molybdène, de chrome, de vanadium, de cobalt, de nickel, le résinate de tungstène ou de titane, l'acide phosphomolybdique...La liste n'est pas exhaustive.

D'une manière générale, l'action de ces composés métalliques est maintenant assez bien connue: dans certaines conditions, préférentiellement en présence de sulfure d'hydrogène et

de température, ces sels, acides ou composés contenant des métaux des groupes II, III, IV, V, VIB, VIIB ou VIII se décomposent et se sulfurent pour former les sulfures métalliques dont l'activité catalytique dans les procédés d'hydroconversion favorise les réactions de craquage, d'hydrogénation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodézotation et d'hydrodémétallation (...) des hydrocarbures lourds. La complexation du ou des atomes métalliques avec des structures organiques complexes telles que les résines ou les asphaltènes présents dans les charges lourdes semble acquise et permet de former une phase catalytique de très petites particules contenant une phase active à base de sulfure métallique et de coke. Ainsi, pour ce type de procédé en slurry, on a injecté dans une zone en amont du réacteur un précurseur catalytique dans une charge hydrocarbonée lourde puis on a activé ce précurseur pour obtenir une phase catalytique finement dispersée qui est alors injectée dans le réacteur et qui s'écoulera avec les produits liquides.

Cette mise en œuvre en slurry pourrait s'avérer avantageuse par rapport à la mise en œuvre en lit bouillonnant dans certaines conditions. En effet, la fine dispersion de la phase catalytique en mode slurry peut permettre de favoriser l'hydrogénation et la conversion des très grosses structures hydrocarbonées, telles que les résines et les asphaltènes, dont la conversion ultime est rendue difficile sur les catalyseurs supportés à cause de l'accessibilité plus limitée des sites actifs à l'intérieur des pores. Dans le cas de charges fortement métallisées également, un procédé en slurry peut s'avérer très avantageux car les métaux, connus pour favoriser la désactivation du catalyseur, sont évacués en continu avec le catalyseur finement dispersé et ne s'accumulent plus sur le catalyseur supporté (ce qui nécessiterait alors la mise en œuvre d'ajouts et de soutirages de catalyseur très importants). On voit bien que cette mise en œuvre est particulièrement intéressante si la désactivation est importante.

Mentionnons également le brevet EP 0559 399 qui propose de mettre en œuvre simultanément un catalyseur supporté en présence d'un catalyseur dispersé de type slurry, formé par décomposition d'un précurseur catalytique tel qu'un naphthénate de métal. En présence d'injection d'aromatique, cela permet de limiter la quantité d'insolubles formés dans les produits et donc d'améliorer la stabilité des produits.

Cependant, pour que la mise en œuvre en slurry soit efficace, il convient de maîtriser parfaitement la transformation du précurseur catalytique. Ainsi, Cyr et al., dans le brevet US

5,578,197 mentionnent que le précurseur catalytique, s'il est chauffé pendant un certain temps dans des conditions non appropriées, peut conduire à une formation de coke importante pendant les réactions d'hydroconversion (ils mentionnent la formation de grosses particules dont la taille peut aller jusqu'à 4 mm; ces particules se comporteraient dans le réacteur comme un catalyseur et non une phase catalytique et auraient donc beaucoup de mal à être entraînées avec le liquide, ce qui induirait des risques d'agglomérations et de bouchage à l'intérieur du réacteur). Cyr et al. proposent un mélange contrôlé dans des conditions douces pour favoriser la dispersion avant le chauffage du précurseur et l'introduction du précurseur ou de la phase catalytique dans le réacteur.

De nombreuses mises en œuvre du précurseur de molybdène sont présentées dans la littérature. Ainsi le brevet 4,244,839 propose le mélange du précurseur catalytique avec la charge en amont du réacteur et l'injection directe dans celui-ci (Fig.1 du brevet cité) en présence d'hydrogène et d'H₂S. Il n'est pas mentionné de préchauffe de la charge en amont du réacteur. Cependant, pour qu'un procédé d'hydroconversion des résidus opère dans des conditions favorables, il est indispensable de préchauffer la charge et d'augmenter sa pression en accord avec les conditions requises pour faire la réaction, avant son introduction dans le réacteur. Il est donc vraisemblable qu'un tel dispositif conduise à une dégradation thermique du précurseur de molybdène avant son introduction dans le réacteur et nuise à son activité catalytique ultérieure.

Dans le brevet 3,674,682, un procédé d'hydroconversion en slurry est revendiqué. Là encore, le catalyseur dispersé est injecté en amont du réacteur avec la charge et l'hydrogène ce qui produira vraisemblablement sa dégradation thermique comme évoqué dans le paragraphe précédent.

Dans le brevet 6,043,182, on revendique un mode de préparation d'un précurseur catalytique en amont d'un réacteur. Le précurseur catalytique sous forme aqueuse est mélangé avec un hydrocarbure pour former une émulsion puis est chauffé pour éliminer l'eau avant le réacteur. Là encore, on risque une dégradation thermique du complexe organométallique formé avec les composés lourds une fois la phase aqueuse évaporée avant l'introduction dans le réacteur.

Dans le brevet 5,108,581, on propose un procédé d'hydroconversion des résidus incluant une zone de préparation du précurseur catalytique: mélange avec un hydrocarbure lourd puis sulfuration dans une enceinte à au moins 500°F pendant un certain temps nécessaire à la transformation du précurseur de molybdène en sulfure avant l'introduction dans le réacteur d'hydroconversion. Un tel dispositif est complexe car il nécessite un contact avec un agent sulfurant dans une enceinte spécifique. Pour éviter la dégradation thermique de la charge, il est nécessaire de maintenir la température vraisemblablement sous 350°C ce qui impose certainement un temps de sulfuration assez long et nécessite donc de disposer d'une enceinte assez grande pour que le mélange séjourne pendant le temps nécessaire.

Ainsi, dans tous les procédés de l'art antérieur, en l'absence de contrôle strict des conditions de température (i.e. opérer en-dessous de 350°C), il y a dégradation thermique partielle du précurseur catalytique. Il en résulte une activation limitée du précurseur en phase catalytique et la formation de particules de taille importante, souvent collantes, difficiles à évacuer de la zone réactionnelle et qui pourraient sédimenter, coker et boucher le réacteur.

Néanmoins, l'activation du catalyseur nécessite le contact, en présence de molécules lourdes, du précurseur catalytique avec un agent sulfurant tel que le sulfure d'hydrogène (H₂S). Ce contact génère la sulfuration du ou des métaux contenus dans le précurseur catalytique et cette réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Si la température n'est pas assez élevée, des réactions de dégradation thermique du précurseur rendant plus difficile sa sulfuration peuvent être observées pendant le déroulement de la sulfuration.

Pour pallier à ces inconvénients, l'art antérieur propose le contrôle des conditions de mélange et d'exposition à la température. Cela allonge cependant le temps de préparation du catalyseur et induit des investissements supplémentaires.

On a recherché un autre procédé permettant une activation suffisante mais sans dégradation du précurseur catalytique . De façon inattendue, et contrairement aux techniques antérieures, le procédé de l'invention apporte une solution d'une extrême simplicité de mise en œuvre, et pour les réalisations en lit bouillonnant, il utilise des dispositions déjà existantes dans les unités industrielles, réduisant ainsi les coûts d'installation. L'invention remédie également aux inconvénients des procédés de l'art antérieur.

Résumé de l'invention :

Plus précisément, l'invention concerne un procédé d'hydroconversion dans une zone réactionnelle de charges hydrocarbonées lourdes liquides contenant du soufre , en présence d'hydrogène et d'une phase solide catalytique , ladite phase solide étant obtenue à partir
5 d'un précurseur catalytique, procédé dans lequel le précurseur catalytique est injecté dans une partie des produits liquides de conversion qui contiennent du sulfure d'hydrogène dissous et des asphaltènes et/ou des résines, dans des conditions de température et de pression proches de celles de leur sortie de la zone réactionnelle et le mélange obtenu réagit dans la zone réactionnelle.

10

L'invention consiste donc à injecter le précurseur catalytique dans une partie des produits liquides de la réaction contenant du sulfure d'hydrogène dissous, dans des conditions aussi proches que possible des conditions de température et de pression en sortie du réacteur. Dans les procédés d'hydroconversion, la réaction est en effet généralement exothermique et
15 la température la plus élevée est généralement rencontrée à la sortie du réacteur. Les produits liquides de la réaction contiennent une partie importante de sulfure d'hydrogène dissous provenant de l'hydrodésulfuration des molécules de la charge qui s'effectue lors des réactions d'hydroconversion. Enfin, les produits liquides de la réaction contiennent également des fractions de la charge non converties en quantité non négligeables telles que
20 les asphaltènes qui formeront avec le sulfure de métal la phase catalytique recherchée.

20

Il est important de rester, au moment de l'injection du précurseur dans le procédé, dans des conditions proches de celles rencontrées en sortie de réacteur. La température doit en effet rester la plus élevée possible à proximité de la température du réacteur pour favoriser la sulfuration du précurseur catalytique. Si par contre, la température est bien plus élevée que
25 dans le réacteur, une baisse de la concentration en soufre dans le liquide, résultant de la désorption de molécules contenant du soufre tel que l'H₂S dissous sera observée limitant également la sulfuration du précurseur catalytique. La pression doit également rester proche de la pression en sortie du réacteur; une baisse de pression trop importante aurait un effet similaire à une augmentation de température ; une augmentation de pression n'aurait par
30 contre aucun effet néfaste sur le conditionnement du précurseur.

30

On veillera donc à ce que la température T_{mel} , température de mélange, résultant du contact du précurseur avec les produits liquides de conversion, soit préférentiellement comprise dans l'intervalle $T_s \pm 50^\circ\text{C}$ (T_s = température de leur sortie de la zone réactionnelle), préférentiellement $\pm 10^\circ\text{C}$, et que la pression totale de mise en contact

P_{me1} soit préférentiellement au moins égale à la P_s -20 bars (P_s= pression totale P_s en sortie de zone réactionnelle), préférentiellement - 10 bars ou -5 bars, et de préférence comprise dans l'intervalle P_s +/- 20 bars ou P_s +/- 10 bars, préférentiellement P_s +/-5 bars.

5 Généralement la température T_{me1} supérieure à 350°C, et de préférence comprise entre 380 et 500°C.

De préférence, le précurseur catalytique est injecté dans lesdits produits liquides dont la température T_{me1} est comprise dans l'intervalle T_s +/- 50°C (T_s=température à la sortie de la zone réactionnelle desdits produits liquides) préférentiellement +/- 10°C et la pression

10 totale P_{me1} est au moins égale à P_s-20 bars (P_s=pression à la sortie de la zone réactionnelle desdits produits liquides), préférentiellement -10 bars ou -5 bars, et de préférence comprise dans l'intervalle P_s +/- 20 bars ou P_s +/- 10 bars, préférentiellement P_s +/-5 bars.

Généralement la température T_{me1} supérieure à 350°C, et de préférence comprise entre 380 et 500°C.

15

Ces conditions favorables se retrouvent dans la (les) lignes de recyclage des effluents de réaction (avant séparation totale de l'hydrogène sulfuré), qu'elle(s) soit (soient) externe ou interne au réacteur.

20 Avantageusement, l'invention concerne donc plus précisément l'injection d'un précurseur catalytique en présence de produits de la réaction d'hydroconversion, par exemple dans une ligne de recyclage du liquide interne à la zone réactionnelle où l'on trouve la présence de sulfure d'hydrogène, une température élevée favorable à la sulfuration rapide du précurseur et des asphaltènes. Les conditions de pression et de température rencontrées dans ces

25 conditions restent en effet très proches des conditions de sortie du réacteur, à la perte de charge et à la variation de pression hydrostatique dans la ligne de recyclage près, aux éventuelles pertes thermiques près.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé d'hydroconversion de charge lourde mettant en œuvre un précurseur catalytique injecté, de préférence

30 régulièrement, dans un ou plusieurs réacteurs pouvant être munis de moyens de recyclage interne des fractions liquides, dans des conditions permettant son activation optimale sans dégradation.

Ces lignes de recyclage interne du liquide sont connues de l'homme de l'art et déjà largement utilisées dans les réacteurs en lit bouillonnant pour recycler une partie du liquide

et augmenter la vitesse superficielle du liquide dans le réacteur et favoriser l'ébullition du catalyseur supporté dans les procédés mettant en œuvre ce type de catalyseur, tels que les procédés d'hydroconversion de résidu du type H-Oil. Leur utilisation comme zone de contact initial d'un précurseur catalytique est une innovation proposée dans le cadre de cette invention.

Dans un mode de réalisation, les produits de conversion issus de la zone réactionnelle sont séparés dans un séparateur interne liquide/gaz, et le précurseur catalytique est injecté dans la partie liquide recyclée vers la zone réactionnelle.

Dans un autre mode de réalisation, les produits de conversion issus de la zone réactionnelle sont séparés dans un séparateur liquide/gaz externe, et le précurseur catalytique est injecté dans la partie liquide recyclée vers la zone réactionnelle.

Dans un autre mode de réalisation, le précurseur catalytique est injecté avant la séparation liquide/gaz externe et est recyclé à la zone réactionnelle avec les produits de conversion recyclés.

On pourra également injecter le précurseur catalytique dans la zone réactionnelle, directement ou par l'intermédiaire d'une zone de mélange fonctionnant aux conditions proches de celles de la sortie du réacteur, dans un endroit où le précurseur rencontrera des produits de conversion avec de l'hydrogène sulfuré dissous (par ex. dans la chambre de distribution du réacteur). Ces modes de réalisation présentent cependant l'inconvénient de moins maîtriser la dispersion et ou le mélange dans le liquide du précurseur catalytique compte-tenu de la présence possible de catalyseur supporté et de bulles de gaz, ce qui conduit à des performances inférieures à celles obtenues avec les autres modes d'injection cités.

Tous ces modes de réalisation sont utilisés seuls ou en combinaison.

Les précurseurs catalytiques envisageables dans le cadre de l'invention sont typiquement des composés organo-métalliques, des sels ou des acides, liés à un ou plusieurs métaux des groupes II, III, IV, V, VIB, VIIB ou VIII, tels que les composés à base de molybdène comme le naphtéate de molybdène, l'octoate de molybdène, l'heptamolybdate d'ammonium ou l'acide phospho-molybdique.

Les conditions favorables à l'hydroconversion sont en général les suivantes:

-Pression totale comprise entre 10 et 500 bars, préférentiellement 20-300 bars

- Pression partielle d'hydrogène comprise entre 10 et 500 bars, préférentiellement 20-300 bars
- Température comprise entre 300 et 600°C, préférentiellement entre 350 et 500°C
- Temps de séjour des hydrocarbures liquide dans la zone réactionnelle entre 5 mn et 20hr, préférentiellement entre 1h et 10hr

Afin de favoriser la dispersion du précurseur catalytique dans les effluents de réaction, il peut être intéressant d'introduire le précurseur en mélange avec une charge d'hydrocarbures pompable dans les conditions de l'injection et contenant des molécules polyaromatiques favorisant la dispersion du ou des métaux telles que les résines ou les asphaltènes. Cet hydrocarbure liquide contiendra alors préférentiellement des fractions du résidu atmosphérique telles que les distillats sous vide ou les résidus sous vide.

Selon un mode préféré de l'invention, la température dans la ligne d'injection (avant la mise en contact du précurseur catalytique avec les produits liquides de conversion) sera inférieure à 200° de façon à éviter toute dégradation thermique du précurseur avant sa transformation en phase catalytique. Le précurseur catalytique sera en suite mis au contact avec au moins une partie des effluents de la réaction, dans des conditions proches des conditions de la sortie du réacteur considéré pour l'injection, tel que décrit précédemment.

Le précurseur est de préférence injecté régulièrement et de préférence de façon continue. Il peut aussi être injecté de façon intermittente selon les besoins du procédé.

Plusieurs zones réactionnelles peuvent s'enchaîner avec un ou plusieurs réacteurs en série ou de plusieurs trains en parallèle de réacteurs en série, les réacteurs pouvant comporter des moyens de recyclage propres du liquide, et des moyens de séparation en aval des réacteurs.

Dans le cas d'un ensemble de plusieurs réacteurs en série, le précurseur catalytique sera préférentiellement injecté au contact des effluents de réaction du premier réacteur.

Ledit premier réacteur comportera préférentiellement des moyens de recyclage interne du liquide. Les autres réacteurs peuvent comporter également lesdits moyens. Entre 2 réacteurs successifs, au moins un moyen de séparation externe est avantageusement disposé afin de dégazer au moins partiellement l'effluent.

Par ailleurs, des moyens de séparation par distillation permettront éventuellement de séparer les fractions lourdes (point d'ébullition généralement égal ou supérieur à celui de la charge)

des effluents de réaction issus de la zone (ou des zones) réactionnelle(s) (et de préférence de la dernière zone lorsque le procédé en comporte plusieurs). Une partie au moins est recyclée ainsi qu'une partie de la phase catalytique (contenue dans lesdites fractions) en amont du procédé, à l'entrée de l'un des réacteurs (généralement au premier réacteur) en
5 mélange avec sa charge liquide. On favorise la conversion des fractions résiduelles et on augmente la quantité de phase catalytique dans la zone réactionnelle.

De façon habituelle, il est prévu une zone de préchauffe de la charge et du gaz contenant l'hydrogène.

10 Afin de limiter la floculation (dans certaines conditions) des composés lourds non convertis tels que les asphaltènes, une coupe aromatique (à forte aromaticité telle que par exemple une coupe HCO de craquage catalytique) peut être injectée dans le procédé, par exemple avec la charge en amont d'une des zones (réacteurs) du procédé ou avec l'effluent avant la distillation et par exemple avec la charge fraîche, ou au niveau du séparateur externe
15 lorsqu'il existe ou de la distillation.

Ces modes peuvent être combinés.

Les produits de conversion seront, à l'issue de l'hydroconversion, de façon habituelle séparés, de préférence par distillation.

20

L'invention concerne également un dispositif incluant au moins un réacteur avec une zone réactionnelle (6) contenant une phase catalytique formée à partir d'un précurseur catalytique, au moins une conduite (4) pour l'introduction d'une charge lourde liquide contenant du soufre, des asphaltènes et/ou des résines, et une conduite amenant de l'hydrogène (3), au
25 moins une conduite d'évacuation des produits de conversion liquides et au moins une conduite pour l'injection du précurseur catalytique dans au moins une partie des produits de conversion liquides, saturée en H₂S et contenant des asphaltènes et/ou des résines.

30 De préférence, ce dispositif comprend , reliée à la conduite d'évacuation des produits de conversion liquides, une conduite de recyclage (8) vers la zone réactionnelle d'au moins une partie des produits de conversion liquides, saturée en H₂S et contenant des asphaltènes et/ou des résines, et une conduite pour l'injection du précurseur catalytique dans ladite conduite (8) de recyclage. Avantagusement, le liquide recyclé a été au moins partiellement

dégazé par passage dans un séparateur liquide/gaz externe ou interne au réacteur, pour séparer une fraction liquide-gaz ou liquide.

5 Dans un mode de réalisation avantageux, le dispositif est muni d'une conduite externe au réacteur pour évacuer les effluents (dont les produits de conversion liquides) hors du réacteur, d'une conduite (14) pour l'injection du précurseur catalytique dans la conduite (7), d'un moyen de séparation liquide/gaz (20) externe au réacteur pour séparer une partie des produits de conversion liquides contenant du sulfure d'hydrogène dissous, des asphaltènes et/ou des résines, ladite partie étant au moins partiellement recyclée vers la zone
10 réactionnelle par une conduite (8).

Dans un autre mode, le dispositif est muni d'une conduite externe au réacteur pour évacuer les effluents (dont les produits de conversion liquides) hors du réacteur, d'un moyen de séparation liquide/gaz (20) externe au réacteur pour séparer une partie des produits de
15 conversion liquides contenant du sulfure d'hydrogène dissous, des asphaltènes et/ou des résines, ladite partie étant au moins partiellement recyclée vers la zone réactionnelle par une conduite (8) et le dispositif étant muni d'une conduite (10 ou 11) pour l'injection du précurseur catalytique dans la conduite de recyclage(8).

20 Dans un autre mode, le dispositif est muni d'une conduite (12) pour l'injection du précurseur catalytique dans la chambre de distribution du réacteur qui contient H₂S dissous grâce au mélangeage de la charge avec une partie de l'effluent recyclé.

Dans un autre mode, le dispositif est muni d'une conduite (13) pour l'injection du précurseur
25 catalytique directement dans la zone réactionnelle.

Dans un autre mode, le dispositif est muni d'un séparateur liquide/gaz interne (20) pour séparer une partie des produits de conversion liquides contenant du sulfure d'hydrogène dissous, des asphaltènes et/ou des résines, ladite partie étant évacuée et au moins en partie
30 recyclée vers la zone réactionnelle par une conduite (8), et le dispositif étant muni d'une conduite (10 ou 11) pour l'injection du précurseur catalytique dans la conduite de recyclage(8).

Les modes décrits sont utilisés seuls ou en combinaison.

Le dispositif peut comporter au moins 2 réacteurs successifs avec chacun une zone réactionnelle (6) contenant une phase catalytique formée à partir d'un précurseur catalytique, avec un premier réacteur tel que décrit ci-dessus, muni d'une conduite de recyclage de l'effluent issu du premier réacteur vers ledit premier réacteur, le liquide séparé non recyclé étant envoyé dans la zone réactionnelle suivante ou évacué.

Dans une réalisation préférée, le dispositif comporte au moins 2 réacteurs successifs avec chacun une zone réactionnelle (6) contenant une phase catalytique formée à partir d'un précurseur catalytique, avec un premier réacteur tel que décrit précédemment, ledit dispositif comprenant pour chaque réacteur une conduite de recyclage de liquide après dégazage au moins partiel dans un séparateur liquide/gaz, le liquide séparé non recyclé étant envoyé dans la zone réactionnelle suivante ou évacué.

Par ailleurs, le dispositif (dans sa généralité) comprend avantageusement au moins une colonne de distillation située après la dernière zone réactionnelle, pour séparer les fractions lourdes des effluents de réaction qui contiennent une partie de la phase catalytique, et une conduite pour recycler une partie au moins desdites fractions en amont avec sa charge liquide.

Avantageusement, le dispositif est muni d'au moins une conduite pour introduire une coupe aromatique dans la charge en amont d'au moins un réacteur et/ou dans l'effluent avant distillation.

Les figures 1 à 4 illustrent l'invention :

- la figure 1 représente un réacteur avec une ligne de recyclage issue d'un séparateur externe et des modes de réalisation de l'injection de précurseur catalytique.,
- la figure 2 montre une ligne de recyclage issue d'un séparateur interne et également des modes de réalisation de l'injection de précurseur catalytique,
- la figure 3 inclut les 2 types de ligne de recyclage issue d'un séparateur gaz/liquide interne,
- la figure 4 représente une zone à 2 réacteurs, chacun ayant une ligne de recyclage issue de séparateur interne.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (figure 1), on réalise l'hydroconversion des résidus dans une zone réactionnelle constituée d'un seul réacteur. La charge

d'hydrocarbures lourds, avantageusement constituée essentiellement de composés issus du fond de la distillation atmosphérique ou de la distillation sous vide d'une fraction pétrolière, s'écoule dans une ligne (1) à une température permettant son écoulement, variant généralement entre 50° et 180° en fonction de la nature de la charge et de ses propriétés d'ébullition.

5

La charge est ensuite mise en pression (généralement entre 10 et 500 bars, souvent aux alentours de 100-300 bars), par exemple grâce à des pompes (15) puis préchauffée sans craquage thermique, par exemple dans un four (16). Sur les charges pétrolières de type résidu, on limite volontairement la température en sortie des fours à 300-380°,

10

préférentiellement 350°C, pour éviter tout craquage et toute dégradation thermique liée à la température.

La charge en pression et ainsi préchauffée (2) est ensuite mélangée à un gaz (3) contenant de l'hydrogène et de préférence une proportion très importante d'hydrogène préchauffé, de préférence dans un four séparé (17), à une température pouvant aller de 100 à 800°, et

15

préférentiellement comprise entre 300 et 600°.

Le mélange de la charge avec le gaz contenant l'hydrogène permet d'ajuster la température du mélange charge + gaz (4) à une température proche de celle de la réaction (typiquement 380-500°C) sans dégrader la charge thermiquement.

L'ensemble est alors introduit dans le réacteur (18) dans une zone de mélange (5) située en amont de moyens de distribution (19) (sur la fig.1 chambre de distribution du réacteur) permettant la répartition uniforme sur la section de la zone réactionnelle du gaz et du liquide.

20

D'autres modes de conditionnement de la charge sont également possibles: on peut par exemple mélanger la charge (1) et le gaz (3) contenant l'hydrogène avant le four de préchauffe de charge(16). On peut également introduire d'une part le liquide en pression et préchauffé et d'autre part le gaz en pression et préchauffé séparément dans la zone réactionnelle. Il faut alors simplement veiller à augmenter la pression de la charge et la température de chacun des flux pour satisfaire aux conditions de température et de pression requises pour effectuer la réaction.

25

Le gaz (3) mélangé à la charge et contenant de l'hydrogène provient généralement en partie du recyclage des fractions gazeuses non condensées en aval de la zone réactionnelle, éventuellement purifiées pour éliminer l'H₂S formé pendant la réaction et auxquelles on aura ajouté un appoint d'hydrogène pour compenser la consommation d'une partie de ce gaz dans la zone réactionnelle.

30

Le mode d'introduction de la charge et de l'hydrogène décrit dans le cas présent est uniquement illustratif et ne limite pas l'invention . Tous ces types de conditionnement de la charge sont bien connus de l'homme du métier.

- 5 La réaction s'effectue dans la zone du réacteur (6) (réactionnelle) située au dessus de
moyens de distribution (19) dans laquelle se trouve éventuellement un catalyseur supporté,
sous forme de billes ou d'extrudés de diamètre équivalent généralement compris entre 0.25
et 10 mm et de masse volumique de grain sec généralement compris entre 1000 et 5000
kg/m³. La zone réactionnelle est préférentiellement une zone sensiblement allongée dans
10 laquelle la vitesse superficielle du liquide est suffisante pour maintenir les catalyseurs
supportés en ébullition ($VSL > VMF$) et pour éviter la décantation et la sédimentation de
toutes les particules formées à partir du précurseur catalytique dans le réacteur et éviter
l'entraînement de toutes les particules de catalyseur supporté ($VSL < UT$) .
- 15 En sortie du réacteur, les effluents gaz et liquide (7) (incluant la phase catalytique constituée
des particules formées à partir du précurseur catalytique) sont évacués vers un dégazeur
(20) externe à l'enceinte réactionnelle. Le catalyseur supporté reste dans l'enceinte
réactionnelle car la vitesse superficielle du liquide n'est pas suffisante pour provoquer son
entraînement. Le dégazeur (20) a pour fonction de désengager l'essentiel du gaz (au moins
20 les grosses bulles) d'une partie du liquide. Le liquide au moins partiellement dégazé (8) est
recyclé vers l'entrée du réacteur (18) à travers une pompe (21) permettant de lui redonner la
pression nécessaire. Le gaz et le liquide non dégazé sont évacués par la conduite (9). Le
liquide dégazé (8) et le liquide non dégazé (7) contiennent encore une grande partie d'H₂S
dissous, car la température et la pression sont sensiblement celles du réacteur (18), aux
25 pertes thermiques et aux pertes de charge des équipements près. Il est donc possible
d'ajouter en aval du réacteur (18) le précurseur catalytique. Grâce au recyclage interne, celui
ci sera ensuite réintroduit dans le réacteur (18) Le précurseur sera immédiatement soumis
à une température élevée en présence d'H₂S ce qui permettra la sulfuration du précurseur et
la formation de fines particules au contact des asphaltènes non convertis à l'issue du
30 passage dans le réacteur.

Le précurseur catalytique est injecté par une pompe directement au contact des produits de
la réaction ou en dilution avec une charge d'hydrocarbures contenant préférentiellement des
résines ou des asphaltènes, dont la viscosité à une température inférieure à 190°C (afin

d'éviter toute dégradation thermique du précurseur catalytique) permet le transport et le pompage.,

5 Sur la figure 1 et les autres figures, on a représenté plusieurs points possibles pour l'injection du précurseur catalytique. Ces modes ne sont pas limités aux réalisations précises des figures et sont utilisables seuls ou en combinaison.

10 Le précurseur catalytique peut être injecté dans un liquide saturé en H₂S et au moins partiellement dégazé (circulant dans la conduite de recyclage (8)) en amont (référence 10) ou (référence 11) en aval de la pompe d'ébullition (21) ou dans la chambre de distribution (5) du réacteur (référence 12) ,ou directement dans la zone réactionnelle (référence 13) ou en amont du dégazeur (référence 14).

15 Dans chacun de ces cas, le précurseur catalytique rencontrera de l'H₂S à haute température et des asphaltènes non convertis. Les injections (10) et (11), grâce à l'absence de bulles de gaz permettent cependant de mieux contrôler le mélange et représentent donc une mise en œuvre privilégiée de l'invention. De plus, la température de contact entre le précurseur et les effluents y est plus élevée qu'en (12) par exemple, car l'effluent n'est pas dilué avec la charge fraîche. Il en résultera une activation plus efficace.

20 On notera que la figure 1 présente un mode préféré avec recyclage d'une partie de l'effluent issu de la réaction ,mais il est également possible de ne pas recycler, les points d'injection étant alors (12) ou (13).

25 En sortie du dégazeur, une séparation gaz liquide s'effectue en pression dans le ballon (22). Le liquide, sortant en fond du séparateur (22) est généralement envoyé après détente vers un fractionnement permettant de récupérer les coupes pétrolières converties et les fractions résiduelles. Le gaz, sortant en tête du séparateur (22) passe ensuite dans un train de séparateurs, duquel on peut extraire les incondensables dont l'hydrogène qui sont souvent
30 recomprimés et recyclés dans le procédé en amont de la zone réactionnelle après traitement.

La figure 2 représente un autre mode de réalisation de l'invention différent du premier par le fait que le dégazage en sortie du réacteur est effectué en interne au réacteur (18) , les

autres dispositions décrites ci-dessus étant valables pour ce mode de réalisation.

Le mélange d'hydrocarbures liquides et d'hydrogène est injecté au travers d'un distributeur (19) dans le réacteur (18). On ne reprendra pas ici la description du conditionnement de la charge identique à la figure précédente.

- 5 Si du catalyseur est présent dans le réacteur , le débit de liquide dans le réacteur, résultant du débit de charge fraîche (4) et du recyclage interne (8) est contrôlé de telle manière que le lit de catalyseur soit mis en expansion. Le niveau de catalyseur est contrôlé grâce au recyclage (8) du liquide.

10 En sortie de la zone réactionnelle (6) , après une séparation gaz/liquide dans un séparateur interne (20) des fluides issus de la réaction, lesdits fluides sont divisés alors en deux fractions: une fraction contenant la majeure partie du liquide est recyclée par la conduite (8) vers la pompe d'ébullition (21) et une autre partie est soutirée du réacteur avec le gaz (9).

Le liquide recyclé est réintroduit dans la zone réactionnelle de préférence par une conduite séparée (figure 2), il pourrait également être introduit dans la conduite amenant la charge
15 (par exemple (4) sur la fig.2).

On reconnaît les points possibles pour l'injection du précurseur catalytique ,tels que décrits à partir de la figure 1. Le précurseur catalytique peut être injecté dans un liquide saturé en H₂S et au moins partiellement dégazé (circulant dans la conduite d'évacuation(7) ou de recyclage (8)) en amont (les deux références 10 et 10') ou (référence 11) en aval de la pompe
20 d'ébullition (21) ou dans la chambre de distribution (5) du réacteur (référence 12) ,ou directement dans la zone réactionnelle (référence 13).

Les conditions Ps et Ts sont celles régnant au niveau du séparateur interne (20).

Avantageusement, sur la partie liquide/gaz soutirée par la conduite (9) une séparation gaz/liquide est effectuée dans le ballon (22) , les dispositions relatives à cette partie qui sont
25 décrites en fig.1 conviennent .

Pour les figures 3 et 4, on ne reprendra pas ici la description du conditionnement de la charge identique à celui des la figures précédentes.

- 30 La figure 3 représente un troisième mode de réalisation de l'invention, différant du second par le fait que le séparateur (20) situé dans le réacteur (18) est maintenant un ensemble de moyens permettant de séparer le liquide du gaz et non le liquide d'un mélange gaz-liquide. Il en résulte que l'effluent (24) du réacteur est maintenant une phase essentiellement gazeuse (contenant éventuellement des traces de liquide non séparées). La partie non recyclée des

produits liquides est maintenant évacuée par une ligne (23) située en amont ou en aval (préféré) des moyens permettant de pomper le liquide (21), mais en amont de la chambre de distribution (19).

5 En sortie du réacteur de la zone réactionnelle (6) , après une séparation gaz/liquide dans un séparateur interne (20) des fluides issus de la réaction, lesdits fluides sont divisés alors en deux fractions: une fraction contenant la majeure partie du liquide est recyclée par la conduite (8) vers la pompe d'ébullition (8) (21) et une autre partie gazeuse est soutirée du réacteur par la conduite (24).

10 Le liquide recyclé est réintroduit dans la zone réactionnelle de préférence par une conduite séparée (figure 3); il pourrait également être introduit dans la conduite amenant la charge (par exemple (4) sur la fig.3).

On reconnaît les points possibles pour l'injection du précurseur catalytique ,tels que décrits à partir de la figure 1. Le précurseur catalytique peut être injecté dans un liquide saturé en H₂S et au moins partiellement dégazé (circulant dans la conduite (7) ou de recyclage (8)) en amont (référence 10) ou (référence 11) en aval de la pompe d'ébullition (21) ou dans la chambre de distribution (5) du réacteur (référence 12) , ou directement dans la zone réactionnelle (référence 13).

Les conditions P_s et T_s sont celles régnant au niveau du séparateur interne (20).

20 On notera que la séparation gaz du liquide est effectuée dans le séparateur (20), de sorte que le ballon (22) décrit sur les figures 1 et 2 n'est pas toujours utile.

La figure 4 représente un mode de réalisation de l'invention dans lequel on enchaîne en série plusieurs réacteurs

25 On reconnaît les dispositions référencées (1) à (23) de la fig.2 pour le premier réacteur muni d'un séparateur interne .

Dans le cas précis de la figure 4, le deuxième réacteur est alimenté (conduite 26) par les fractions non vaporisées issues du premier réacteur contenant l'essentiel des fractions non converties, séparées par un séparateur externe du type (22) de celui de la figure (2).

30 Dans une autre disposition (non représentée) , le deuxième réacteur peut être alimenté par la partie liquide non recyclée du premier réacteur muni d'un séparateur interne du type (20) de la figure 3, cette partie ayant été de préférence dégazée au moins partiellement.

De l'hydrogène préchauffé ou non est alors généralement introduit dans la charge liquide du deuxième réacteur (conduite 26). Il est également possible de refroidir l'effluent liquide issu du premier réacteur avant son introduction au deuxième réacteur.

Le fait d'ajouter un deuxième réacteur (28) permet pour un volume de réacteur identique d'améliorer la conversion. En effet, la succession de deux zones de conversion mélangée de petit volume permet une meilleure conversion qu'une seule zone mélangée de volume équivalent. Un tel dispositif permet de plus d'imposer un gradient de température entre les deux réacteurs ce qui peut permettre de mieux contrôler la stabilité des produits formés, notamment lorsque la conversion du résidu est très élevée. Le fonctionnement du deuxième réacteur est généralement sensiblement similaire au fonctionnement du premier réacteur.

Un distributeur (29) permet la bonne distribution du gaz et du liquide. La réaction s'effectue dans la zone réactionnelle (30) située dans le réacteur au dessus du distributeur (19), en présence ou non de catalyseur.

Les effluents sont séparés dans un séparateur interne (31) comme dans le mode fig.2, permettant de recycler une partie des effluents liquides de la réaction (conduite d'évacuation-recyclage 32) et d'évacuer les effluents gaz-liquide non recyclés (conduite 34).

En aval du réacteur, un séparateur (35) effectue une séparation du gaz, évacué en tête (conduite 37) et du liquide évacué en fond (conduite 36).

Les produits de conversion sont recyclés par l'intermédiaire d'une pompe (33) vers la zone réactionnelle.

Dans le cas de zones réactionnelles multiples comme représenté sur la figure 4, on procédera à l'injection de précurseur catalytique par une pompe directement au contact des produits de la réaction du premier réacteur, seul ou en dilution avec une charge d'hydrocarbures contenant préférentiellement des résines ou des asphaltènes, dont la viscosité à une température inférieure à 200°C permet le transport et le pompage. Afin d'éviter toute dégradation thermique du précurseur catalytique, on maintient préférentiellement sa température sous 190°C.

On reconnaît les points possibles pour l'injection du précurseur catalytique, tels que décrits à partir de la figure 2. Le précurseur catalytique peut être injecté dans un liquide saturé en H₂S et au moins partiellement dégazé (circulant dans la conduite de recyclage (8)) en amont (référence 10) ou (référence 11) en aval de la pompe d'ébullition (21) ou dans la chambre de distribution (5) du réacteur (référence 12), ou directement dans la zone réactionnelle (référence 13).

Dans chacun de ces cas, le précurseur catalytique rencontrera de l'H₂S à haute température et des asphaltènes non convertis. Les injections (10) et (13), grâce à l'absence

de bulles de gaz permettent cependant de mieux contrôler le mélange et représentent donc une mise en œuvre privilégiée de l'invention.

Il est également possible d'injecter une quantité de précurseur catalytique de façon similaire au deuxième réacteur. L'injection peut avoir lieu au niveau du deuxième réacteur, seule ou
5 en combinaison avec une injection au niveau du premier réacteur. Dès lors, les points d'injection possibles sont les mêmes que précédemment.

Cependant, le catalyseur dispersé circulant dans le procédé en suivant le liquide, l'ensemble du catalyseur dispersé injecté au premier réacteur passera au deuxième réacteur. Il n'est
10 donc pas généralement nécessaire, même si cela est possible d'injecter du catalyseur dispersé dans les réacteurs en aval

On peut également envisager une succession de plusieurs réacteurs successifs supérieure à 2.

REVENDICATIONS

5 1-Procédé d'hydroconversion dans une zone réactionnelle de charges hydrocarbonées lourdes contenant du soufre , en présence d'hydrogène et d'une phase solide catalytique , ladite phase solide étant obtenue à partir d'un précurseur catalytique, procédé dans lequel le précurseur catalytique est injecté dans une partie des produits liquides de conversion qui contiennent du sulfure d'hydrogène dissous et des asphaltènes et/ou des résines, dans des
10 conditions de température et de pression proches de celles de leur sortie de la zone réactionnelle et le mélange obtenu réagit dans la zone réactionnelle.

2-Procédé selon la revendication 1 dans lequel la température T_{mel} de mélange, résultant du contact du précurseur catalytique avec lesdits produits liquides, est comprise dans
15 l'intervalle $T_s \pm 50^\circ\text{C}$ (T_s =température à la sortie de la zone réactionnelle desdits produits liquides) et la pression totale T_{mel} est au moins égale à P_s-20 bars (P_s =pression à la sortie de la zone réactionnelle desdits produits liquides).

3-Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le précurseur catalytique
20 est injecté dans lesdits produits liquides dont la température T_{mel} est comprise dans l'intervalle $T_s \pm 50^\circ\text{C}$ (T_s =température à la sortie de la zone réactionnelle desdits produits liquides) et la pression totale P_{mel} est au moins égale à P_s-20 bars (P_s =pression à la sortie de la zone réactionnelle desdits produits liquides).

25 4-Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température T_{mel} est supérieure à 350°C .

5-Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température à laquelle la température T_{mel} est comprise entre 380°C et 500°C .

30 6-Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le précurseur catalytique est, avant sa mise en contact avec les produits liquides de conversion, à une température inférieure à 200°C .

- 7- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le précurseur est mélangé à une charge d'hydrocarbures pompable dans les conditions de l'injection et contenant des asphaltènes et/ou des résines.
- 5 8- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le précurseur catalytique est un composé organo-métallique, un sel ou un acide à base de molybdène.
- 9- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les produits de
10 conversion issus de la zone réactionnelle sont séparés dans un séparateur liquide/gaz interne, et le précurseur catalytique est injecté dans la partie liquide recyclée vers la zone réactionnelle.
- 10- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les produits de
15 conversion issus de la zone réactionnelle sont séparés dans un séparateur liquide/gaz externe, et le précurseur catalytique est injecté dans la partie liquide recyclée vers la zone réactionnelle.
- 11- Procédé selon la revendication 10 dans lequel le précurseur catalytique est injecté avant
20 la séparation liquide/gaz externe et est recyclé à la zone réactionnelle avec les produits de conversion recyclés.
- 12- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le précurseur
25 catalytique est injecté dans la chambre de distribution du réacteur.
- 13- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le précurseur
catalytique est injecté directement dans la zone réactionnelle.
- 30 14- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les fractions lourdes obtenues par distillation des effluents de réaction issus de la zone réactionnelle, ou de la dernière zone réactionnelle lorsque le procédé comporte plusieurs zones réactionnelles, et qui contiennent une partie de la phase catalytique sont en partie au moins recyclés en amont du procédé à l'entrée de l'un des réacteurs, en mélange avec sa charge liquide.
- 35

15- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un catalyseur supporté est disposé dans la zone réactionnelle et mis en œuvre sous la forme d'un lit bouillonnant.

5 16- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le procédé étant mis en œuvre dans la zone réactionnelle est sous forme de lit slurry.

17- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge lourde a une température d'ébullition supérieure à 340°C pour au moins 90% pds de la charge.

10 18- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge lourde a une température d'ébullition supérieure à 540°C pour au moins 80% pds de la charge.

19- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge lourde a une viscosité inférieure à 40.000 cSt à 100°C.

15

20- Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une coupe lourde aromatique est injectée dans le procédé.

20 21- Procédé selon la revendication 20 dans lequel l'injection se fait dans la charge en amont d'une des zones du procédé, et/ou dans l'effluent avant distillation, et/ou avec la charge fraîche, et/ou au niveau du séparateur externe et/ou de la distillation.

25 22- Dispositif incluant au moins un réacteur avec une zone réactionnelle (6) contenant une phase catalytique formée à partir d'un précurseur catalytique, au moins une conduite (4) pour l'introduction d'une charge lourde liquide contenant du soufre, des asphaltènes et/ou des résines, et une conduite amenant de l'hydrogène (3), au moins une conduite d'évacuation des produits de conversion liquides et au moins une conduite pour l'injection du précurseur catalytique dans au moins une partie des produits de conversion liquides, saturée en H₂S et contenant des asphaltènes et/ou des résines.

30

35 23- Dispositif selon la revendication 22 comprenant, reliée à la conduite d'évacuation des produits de conversion liquides, une conduite de recyclage (8) vers la zone réactionnelle d'au moins une partie des produits de conversion liquides, saturée en H₂S et contenant des asphaltènes et/ou des résines, et une conduite pour l'injection du précurseur catalytique dans ladite conduite (8) de recyclage.

- 24- Dispositif selon l'une des revendications 22 à 23 muni d'une conduite externe au réacteur pour évacuer les effluents hors du réacteur ,d'une conduite (14) pour l'injection du précurseur catalytique dans la conduite (7), d'un moyen de séparation liquide/gaz (20) externe au réacteur pour séparer une partie des produits de conversion liquides contenant du sulfure d'hydrogène dissous, des asphaltènes et/ou des résines ,ladite partie étant au moins partiellement recyclée vers la zone réactionnelle par une conduite (8).
- 25- Dispositif selon l'une des revendications 22 à 24 muni d'une conduite externe au réacteur pour évacuer les effluents hors du réacteur , d'un moyen de séparation liquide/gaz (20) externe au réacteur pour séparer une partie des produits de conversion liquides contenant du sulfure d'hydrogène dissous, des asphaltènes et/ou des résines ,ladite partie étant au moins partiellement recyclée vers la zone réactionnelle par une conduite (8) et le dispositif étant muni d'une conduite (10 ou 11) pour l'injection du précurseur catalytique dans la conduite de recyclage(8).
- 26- Dispositif selon l'une des revendications 22 à 25 muni d'une conduite (12) pour l'injection du précurseur catalytique dans la chambre de distribution du réacteur.
- 27- Dispositif selon l'une des revendications 22 à 26 muni d'une conduite (13) pour l'injection du précurseur catalytique directement dans la zone réactionnelle.
- 28- Dispositif selon l'une des revendications 22 à 27 muni d'un séparateur liquide/gaz interne (20) pour séparer une partie des produits de conversion liquides contenant du sulfure d'hydrogène dissous, des asphaltènes et/ou des résines, ladite partie étant évacuée et au moins en partie recyclée vers la zone réactionnelle par une conduite (8), et le dispositif étant muni d'une conduite (10 ou 11) pour l'injection du précurseur catalytique dans la conduite de recyclage(8).
- 29- Dispositif comportant au moins 2 réacteurs successifs avec chacun une zone réactionnelle (6) contenant une phase catalytique formée à partir d'un précurseur catalytique, avec un premier réacteur selon l'une des revendications 22 à 28 muni d'une conduite de recyclage de l'effluent issu du premier réacteur vers ledit premier réacteur, le liquide séparé non recyclé étant envoyé dans la zone réactionnelle suivante ou évacué.

30- Dispositif comportant au moins 2 réacteurs successifs avec chacun une zone réactionnelle (6) contenant une phase catalytique formée à partir d'un précurseur catalytique, avec un premier réacteur selon l'une des revendications 22 à 27, ledit dispositif comprenant pour chaque réacteur une conduite de recyclage de liquide après dégazage au moins partiel dans un séparateur liquide/gaz, le liquide séparé non recyclé étant envoyé dans la zone réactionnelle suivante ou évacué.

31- Dispositif selon l'une des revendications 22 à 29 comprenant au moins une colonne de distillation située après la dernière zone réactionnelle, pour séparer les fractions lourdes des effluents de réaction qui contiennent une partie de la phase catalytique ,et une conduite pour recycler une partie au moins desdites fractions en amont à l'entrée de l'un des réacteurs en mélange avec sa charge liquide.

32- Dispositif selon l'une des revendications 22 à 31 muni d'au moins une conduite pour introduire une coupe aromatique dans la charge en amont d'au moins un réacteur et/ou dans l'effluent avant distillation.

20

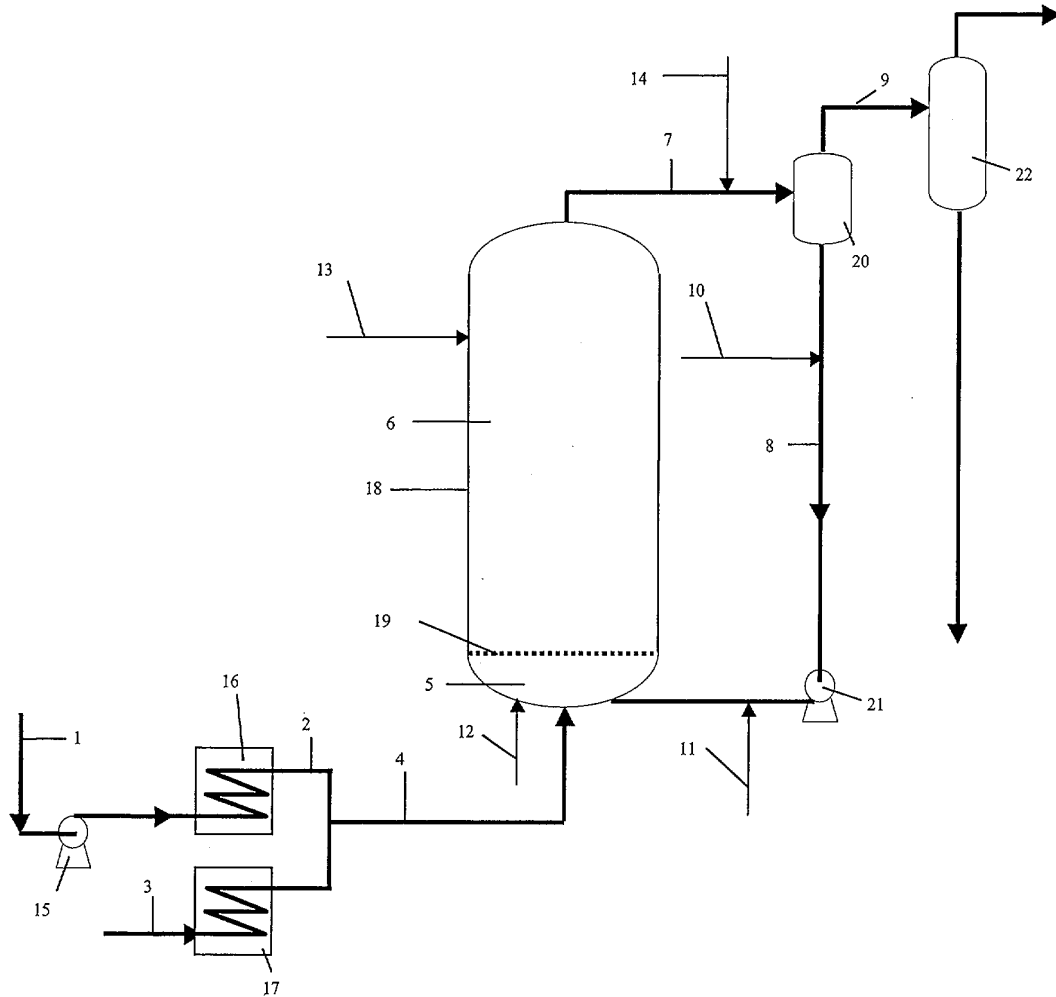
25

30

35

40

1/4

figure 1

2/4

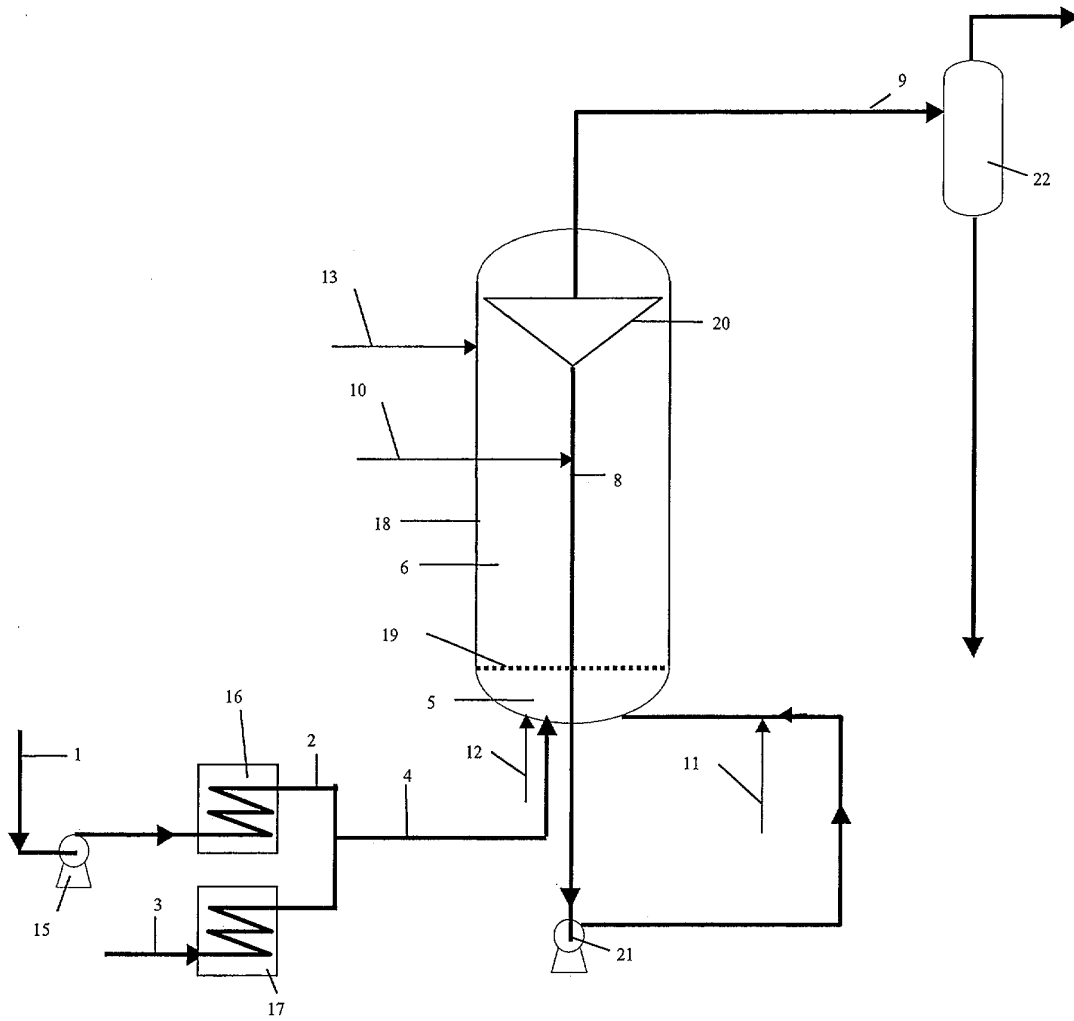


figure 2

3/4

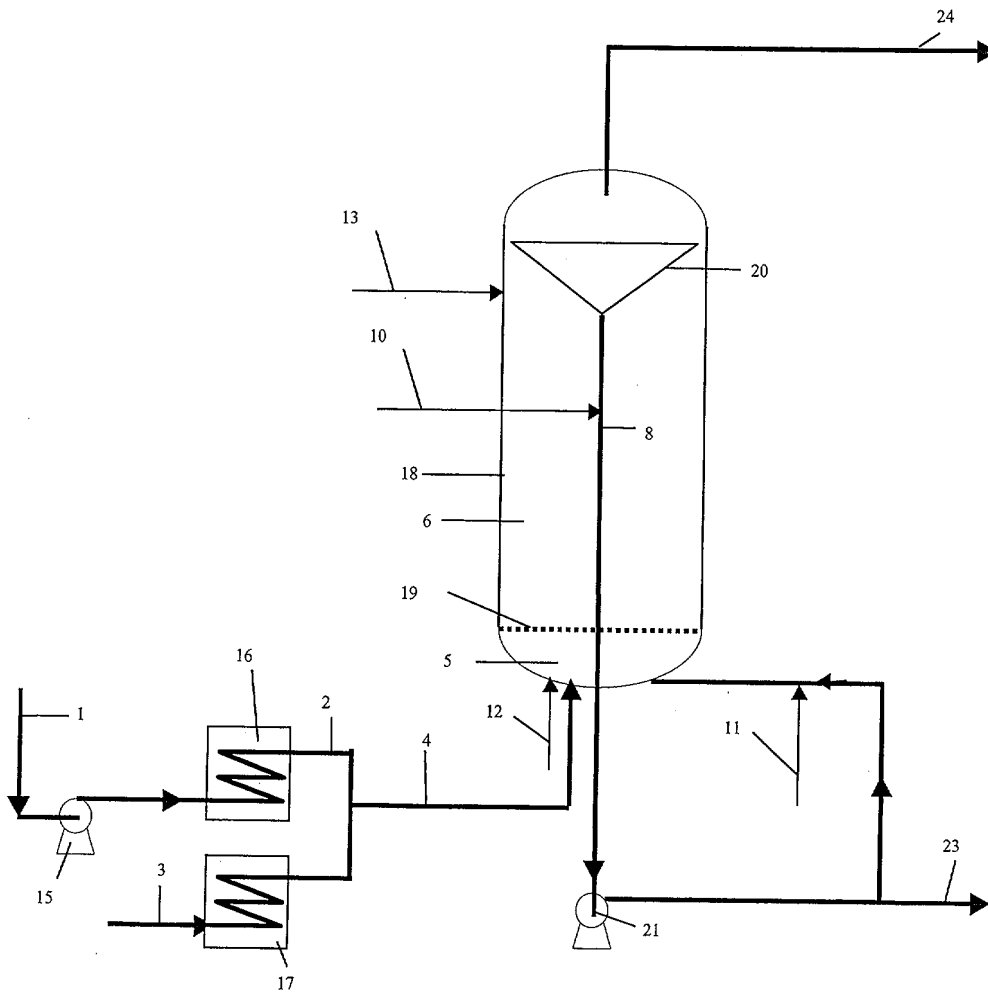


figure 3

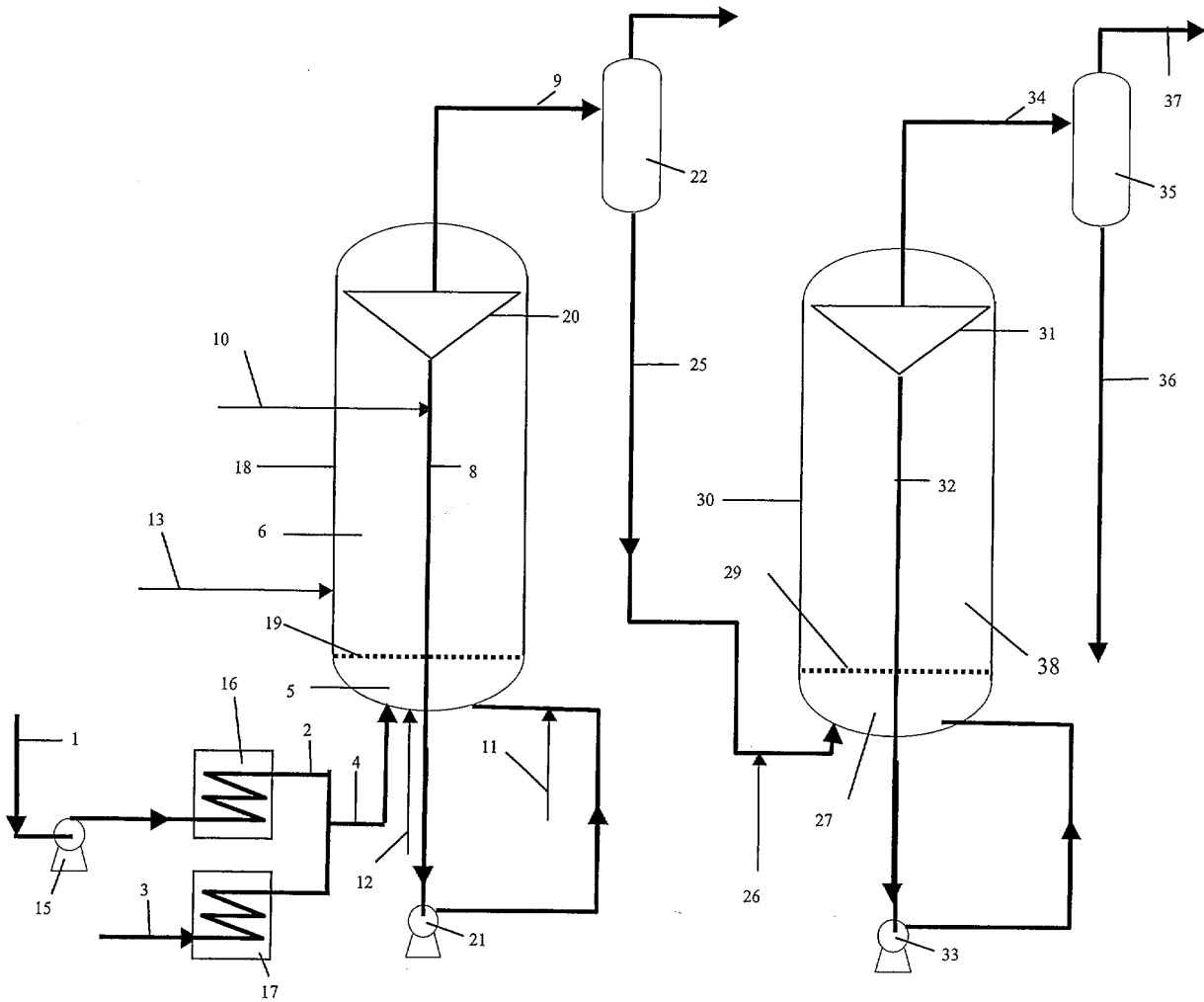


figure 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 656795
FR 0409936

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		
A	GB 2 123 025 A (* UOP INC) 25 janvier 1984 (1984-01-25) -----		C10G65/12
A	US 5 094 991 A (LOPEZ ET AL) 10 mars 1992 (1992-03-10) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C10G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		28 juillet 2005	De Herdt, 0
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0409936 FA 656795**

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 28-07-2005

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	
GB 2123025	A	25-01-1984	DE 3225029 A1	05-01-1984
			FR 2529565 A1	06-01-1984

US 5094991	A	10-03-1992	US 4557821 A	10-12-1985
			AU 4740890 A	12-06-1990
			CA 2003650 A1	22-05-1990
			EP 0396740 A1	14-11-1990
			JP 3503743 T	22-08-1991
			WO 9005587 A1	31-05-1990
			US 5484755 A	16-01-1996
			US 5164075 A	17-11-1992
			US 5178749 A	12-01-1993
			AU 576500 B2	01-09-1988
			AU 2833084 A	07-03-1985
			CA 1238289 A1	21-06-1988
			DE 3486057 D1	11-03-1993
			DE 3486057 T2	02-09-1993
			EP 0145105 A2	19-06-1985
			JP 60071688 A	23-04-1985
			US 4970190 A	13-11-1990
			US 5162282 A	10-11-1992
			US 4824821 A	25-04-1989
			US 4710486 A	01-12-1987
US 4762812 A	09-08-1988			
US 4857496 A	15-08-1989			
