(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 968 010**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **10 04585**

(51) Int Cl[8] : ***C 10 G 57/00*** *(2012.01), C 10 G 50/00, 11/18*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 25.11.10.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 01.06.12 Bulletin 12/22.

(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) :** *IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public* — FR.

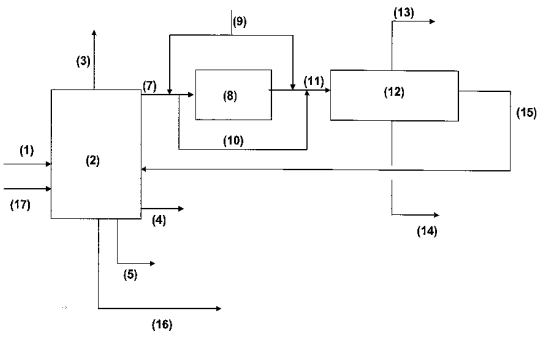
(72) **Inventeur(s) :** FEUGNET FREDERIC, HUGUES FRANCOIS, DO MAI PHUONG et ROUX ROMAIN.

(73) **Titulaire(s) :** IFP ENERGIES NOUVELLES Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** IFP ENERGIES NOUVELLES.

(54) PROCEDE DE CONVERSION D'UNE CHARGE LOURDE EN DISTILLAT MOYEN.

(57) La présente invention décrit un procédé de conversion d'une charge lourde permettant d'améliorer la sélectivité en distillat moyen. Le procédé fait appel à une unité de craquage catalytique suivie d'une ou plusieurs unités d'oligomérisation d'oléfines à nombre d'atomes de carbone allant de C2 à C9 permettant de produire préférentiellement une coupe additionnelle dite distillat moyen. La partie légère de l'oligomérat produit et non incorporable dans la coupe distillat moyen est recyclée au FCC pour être craquée en oléfines légères qui retournent aux unités d'oligomerisation en supplément des oléfines de la charge afin de former préférentiellement des oligomérats lourds incorporables à la coupe distillat moyen.



FR 2 968 010 - A1

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée lourde présentant une sélectivité améliorée en distillat moyen. Plus précisément, le procédé selon la présente invention permet de coproduire de l'essence avec un rendement réduit et d'améliorer la production de distillat moyen d'au moins 2% poids par rapport à la charge, incrément qui au regard des tonnages mise en œuvre dans le procédé est très significatif.

Historiquement les unités de craquage catalytique connues sous le sigle FCC, abréviation de la terminologie anglo-saxonne "Fluid Catalytic Cracking", (qui signifie Craquage Catalytique en lit Fluidisé), sont optimisées en vue de la production de produits légers; gaz liquéfiés (ou GPL), oléfines légères, et essence, afin de répondre à la fois au marché des polymères issus de la polymérisation d'oléfines légères, et aux besoins de la consommation d'essence du parc automobile.

Dans ce type de fonctionnement, la production de bases gazoles demeure limitée. A l'heure actuelle, étant donnée la forte progression de la diésélisation du parc automobile, la demande en produits de type gazoles se trouve largement accrue. Par conséquent, il devient de plus en plus nécessaire d'orienter la production des raffineries vers la production de bases gazoles et de limiter la production d'essence.

Les unités de FCC, présentes dans près d'une raffinerie sur deux, étant d'une part la source principale d'essence, et d'autre part une source importante d'oléfines légères, il est impératif de pouvoir convertir ces unités en unités favorisant la production de gazoles.

La présente invention décrit une solution qui permet à la fois d'améliorer la production de bases gazoles dans les unités de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), et de limiter la production d'essence.

La présente invention consiste essentiellement dans l'enchaînement d'une unité de FCC avec une ou plusieurs unités d'oligomérisation orientées vers la production de distillat moyen, enchaînement qui met en œuvre un recycle spécifique permettant d'améliorer significativement le rendement en distillat moyen, mais aussi la sélectivité de cette coupe par rapport à l'essence répondant ainsi à l'objectif de réduire la production d'essence.

Selon l'art antérieur le procédé FCC permet de convertir des charges hydrocarbonées lourdes, dont la température d'ébullition initiale est généralement supérieure à 340°C en des fractions hydrocarbonées plus légères, notamment une coupe essence, par craquage des molécules de la charge lourde en présence d'un catalyseur acide.

Toujours selon l'art antérieur, le FCC produit également des Gaz de Pétrole Liquéfiés (GPL) en quantité importante avec des teneurs en oléfines élevées.

Le procédé objet de la présente invention peut être globalement présenté comme un procédé de production de distillat moyen avec réduction de la coupe essence.

La présente invention fait appel à une unité de craquage catalytique suivie d'une ou plusieurs unités d'oligomérisation d'oléfines incluses dans l'intervalle C2 à C9, sachant que celle ci peut être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 permettant de produire préférentiellement une coupe distillat moyen additionnelle. Pour simplifier, dans la suite du texte, on parlera de coupe large pour désigner l'ensemble des coupes distinctes à nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 9.

L'invention réside essentiellement dans l'enchaînement de ces deux procédés ainsi que dans le recycle de la partie légère de l'oligomérat produit (et non incorporable dans la coupe distillat moyen) au riser du FCC pour y être recraqué en oléfines légères qui retournent aux unités d'oligomerisation en supplément des oléfines de la charge afin de former préférentiellement des oligomérats lourds incorporables à ladite coupe distillat moyen.

Ce recycle spécifique permet d'améliorer très significativement la sélectivité en distillat moyen du procédé. La réduction du rendement en coupe essence résulte de la production de distillat moyen par oligomérisation d'oléfines en C2 à C9 d'une part, et par le craquage des oligomérats légers dans le FCC en vue de la production d'oléfines légères elles-mêmes renvoyées à une ou plusieurs unités d'oligomérisation, d'autre part.

Cet ensemble de caractéristiques définit un procédé avec une sélectivité en distillat moyen nettement améliorée.

La présente invention est compatible avec toutes les technologies de réacteur de craquage catalytique, que ce soit une technologie à écoulement gaz solide ascendant (appelé "riser" dans la terminologie anglo saxonne), ou une technologie à écoulement descendant (appelée "dropper" ou "downer" dans la terminologie anglo saxonne).

L'unité de craquage catalytique mis en œuvre dans le présent procédé peut se décliner selon plusieurs modalités; avec un seul réacteur ou plusieurs réacteurs, chaque réacteur pouvant fonctionner en écoulement ascendant ou en écoulement descendant.

Dans le cas de plusieurs unités d'oligomérisation associées à l'unité de craquage catalytique, ces dernières pourront être agencées en série ou en parallèle.

EXAMEN DE L'ART ANTERIEUR

La demande de brevet FR 2.935.377 concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée dite lourde en vue de coproduire du propylène et de l'essence avec un rendement minimum. Le procédé selon l'invention comprend au moins deux étapes réactionnelles, une première étape de craquage catalytique et une seconde étape d'oligomérisation des oléfines en C3 et C4, ou des oléfines en C4, ou des oléfines en C4 et C5, issues du craquage catalytique. Une troisième étape réactionnelle d'hydrogénation sélective d'oléfines peut être nécessaire dans certains cas avant l'oligomérisation.

Le procédé selon la présente invention permet de réaliser deux types de production correspondant à deux cas de marche distincts:

- Une marche dite "maxi propylène" correspondant à une production maximum en propylène tout en maintenant un rendement minimum en essence, voire même légèrement augmenté par rapport au rendement potentiel de l'unité de craquage catalytique seule ou,
- Une marche dite "maxi essence" correspondant à une production maximale en essence sans production de propylène.

Le brevet WO 03/078547 décrit un procédé de craquage catalytique d'une charge principale à température d'ébullition supérieure à 350°C et d'une charge secondaire relativement légère à température d'ébullition inférieure à 320°C, la dite charge secondaire étant constituée d'oléfines à au moins 8 atomes e carbone produite par oligomérisation d'oléfines légères à 4 ou 5 atomes de carbone.

Le brevet WO 03/078364 décrit un procédé de production d'oligomères à partir d'oléfines en C4, lesdits oligomères étant ultérieurement craqués dans une unité de craquage catalytique en vue de maximiser la production de propylène.

Une différence essentielle de la présente invention par rapport aux procédés de l'art antérieur cités ci dessus, tient au recycle de la partie légère de l'oligomérat produit par l'unité d'oligomérisation, partie non incorporable dans la coupe distillat moyen. Cette partie légère de l'oligomèrat est recraquée au riser de l'unité FCC en oléfines légères qui retournent à l'unité d'oligomerisation en supplément des oléfines de la charge, afin de former préférentiellement des oligomérats lourds incorporables eux à la coupe distillat moyen.

Ce recycle spécifique, non décrit dans l'art antérieur, permet par conséquent d'améliorer très significativement la sélectivité en distillat moyen du procédé.

La réduction du rendement de la coupe essence apparait comme une résultante de la production de distillat moyen d'une part par l'oligomérisation d'oléfines incluses dans la coupe large C2 à C9, (sachant que cette dernière peut être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9), et d'autre part par craquage des oligomérats légers dans le FCC.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE LA FIGURE

La figure 1 représente un schéma du procédé selon l'invention dans lequel on a représenté l'unité FCC (2), le ou les unités d'oligomérisation (12) et les unités d'hydrotraitement (8).

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée dite lourde, c'est à dire constituée d'hydrocarbures de température d'ébullition supérieure à environ 340°C, en vue d'améliorer la production de distillat moyen et de réduire la production d'essence.

Le procédé selon l'invention comprend au moins deux étapes réactionnelles, une première étape de craquage catalytique et une seconde étape d'oligomérisation d'oléfines incluses dans une coupe large d'intervalle C2 à C9.

On entend par coupe large d'intervalle de C2 à C9 une coupe majoritairement constituée d'oléfines, ladite coupe pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 issues du craquage catalytique, ou toute autre coupe riche en oléfines C2 à C9 issue d'autres unités telles que par exemple l'unité de coking, de visbreaking, de MTO (conversion de méthanol en oléfines) ou de tout autre procédé de transformation d'alcool en oléfines, de steam cracking, ou encore de l'unité de synthèse Fisher Tropsh, seule ou en mélange.

On entend par "majoritairement" au moins 80% poids, et préférentiellement au moins 90% poids d'oléfines.

On peut trouver une description des unités de coking, visbreaking et steam cracking dans l'ouvrage de référence " Raffinage et génie chimique" de P. Wuithier publié aux éditions Technip.

Le procédé selon l'invention permet de répondre à deux objectifs :

- améliorer la production de distillat moyen,
- réduire la production d'essence

La coupe distillat moyen correspond à une coupe hydrocarbonée d'intervalle de distillation compris entre 130°C et 410°C, et préférentiellement entre 150°C et 390°C.

Le premier objectif d'amélioration de la production de distillat moyen est assuré :

- en envoyant les oléfines de la coupe large C2 à C9 produites par craquage catalytique à une ou plusieurs unités d'oligomérisation opérées dans des conditions opératoires spécifiques afin de produire un distillat moyen.
- en recyclant au riser de l'unité FCC la partie légère de l'oligomérat produit via le procédé d'oligomérisation qui correspond aux oléfines avec un point d'ébullition inférieure à 180°C et préférentiellement 150°C. Cette coupe légère non incorporable dans la coupe distillat moyen, peut ainsi être recraquée dans l'unité FCC en oléfines légères qui retournent aux unités d'oligomerisation en supplément des oléfines de la charge afin de former préférentiellement des oligomérats lourds de point d'ébullition supérieur à 130°C, et préférentiellement supérieur à 150°C.

Ces oligomérats lourds sont incorporables à la coupe distillat moyen.

Il est également possible dans la présente invention de recycler toute coupe riche en oléfines C2 à C9 pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 issue d'autres unités telles que par exemple l'unité de coking, de visbreaking, de MTO (conversion de méthanol en oléfines) ou de tout autre procédé de transformation d'alcool en oléfines , de steam cracking ou encore de synthèse Fisher Tropsh seule ou en mélange.

Le second objectif de réduction de la production d'essence est assuré:

- par le recycle de la fraction d'oligomérat légers au riser du FCC pour être convertie en oléfines légères, fraction d'oligomérat qui selon l'art antérieur aurait été incorporée à la coupe essence.

La charge lourde est craquée dans un réacteur de craquage catalytique en lit fluidisé en présence d'un catalyseur de craquage.

La fraction légère de l'oligomérat issue de l'oligomérisation des oléfines en C2 à C9 est craquée avec le même catalyseur de craquage, séparément ou en mélange avec la charge lourde. Cette deuxième charge, dite charge secondaire, présente un point d'ébullition inférieur à 180°C, et préférentiellement inférieur à 150°C.

Les effluents du craquage catalytique des deux charges sont envoyés dans une zone de fractionnement commune, et le catalyseur utilisé pour le craquage des deux charges est régénéré dans une zone de régénération commune.

La coupe riche en oléfines constituée principalement d'oléfines présentant entre 2 à 9 atomes de carbone issues du craquage catalytique, est envoyée partiellement ou dans sa totalité dans une ou plusieurs unités d'oligomérisation. Un traitement préalable pour retirer les impuretés telles que les composés azotés ou les dioléfines avant l'unité d'oligomérisation peut être nécessaire. De même il est possible de modifier toute ou une partie de la coupe riche en oléfines par des procédés de conversion des oléfines par exemple, une éthérification, une alkylation, une oligomérisation partielle, avant d'être envoyée dans l'unité d'oligomérisation principale pour la production de distillat décrite dans ce brevet. On parle d'oligomérisation partielle pour la distinguer de l'oligomérisation principale faisant partie intégrante du procédé selon l'invention.

Ces procédés de conversion des oléfines peuvent être mis en place sur une partie seulement de la coupe riche en oléfines. Par exemple, la coupe C2 peut être modifiée dans une oligomérisation, la coupe C3 n'étant pas modifiée, la coupe C4 peut être modifiée dans une éthérification, la coupe C5-C9 étant modifiée dans une alkylation ou une éthérification.

Une autre option qui reste dans le cadre de la présente invention est également de convertir tout ou une partie de la coupe riche en oléfines dans une premier procédé de conversion des oléfines, par exemple oligomérisation suivi d'un procédé d'éthérification. La partie non convertie étant envoyée à l'unité d'oligomérisation principale.

Les oligomèrats formés sont séparés par distillation en une coupe dite oligomérat léger et une coupe dite oligomérat lourd. La coupe oligomérat léger présente un point d'ébullition inférieur à 180°C, et préférentiellement inférieur à 150°C.

Cette coupe oligomérat léger constitue la charge secondaire qui est recyclée dans la zone réactionnelle du FCC. La coupe oligomérat lourd présente un point d'ébullition supérieur à 130°C, et préférentiellement supérieur à 150°C est incorporée au distillat moyen.

Comme exposé dans le paragraphe suivant, l'unité de craquage catalytique peut se décliner selon plusieurs modalités avec un seul réacteur traitant la charge lourde et le recycle d'oligomérat léger ou deux réacteurs traitant l'un la charge lourde et l'autre la charge légère. De plus, chaque réacteur peut fonctionner en écoulement ascendant ou en écoulement descendant.

Dans le cas de plusieurs unités d'oligomérisation associées à l'unité de craquage catalytique, ces dernières pourront être agencées en série ou en parallèle.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon l'invention, la charge globale à craquer contient plus de 50 % poids d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C. Généralement la charge est constituée d'un distillat sous vide, ou éventuellement d'un résidu atmosphérique. La charge globale craquée peut contenir jusqu'à 100 % poids d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C.

La charge secondaire, dite oligomérat léger, contient généralement de 2 % à 40 % poids, le plus souvent de 4% à 30% poids, et de manière préférée de 6% à 25 % poids d'une coupe riche en oléfines constituée principalement d'oléfines présentant entre 2 à 9 atomes de carbone, cette coupe riche en oléfines pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 ayant été produites par oligomérisation des oléfines à 2 à 9 atomes de carbone. Cette coupe d'oligomérat peut également contenir des quantités non négligeables de paraffines.

La charge secondaire peut aussi comprendre d'autres oligomérats formés essentiellement à partir d'oléfines en C2 à C9, ainsi que toute coupe riche en oléfines C2 à C9 issue par exemple d'unité de coking, de visbreaking, de MTO (conversion de méthanol en oléfines) ou de tout autre procédé de transformation d'alcool en oléfines, de steam Cracking.

Selon l'invention, le catalyseur de craquage est constitué d'une matrice d'alumine, de silice ou de silice alumine avec ou sans une zéolithe de type Y ultra stable dispersée dans cette même matrice. L'ajout d'un additif à base de zéolithe ZSM5, la quantité en cristaux de ZSM5 dans l'inventaire total de l'unité de craquage étant inférieure à 30% poids peut également être envisagé.

L'invention peut donc se définir comme un procédé permettant d'améliorer la production de la coupe distillat moyen et de réduire la production de la coupe essence à partir d'une charge hydrocarbonée lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C, ledit procédé faisant appel à une unité de craquage catalytique suivie d'une ou plusieurs unités d'oligomérisation fonctionnant en mode distillat moyen , procédé dans lequel la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée d'une coupe présentant de 2 à 9 atomes de carbone et

pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes, comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 issue de l'unité FCC.

Les effluents de l'unité d'oligomérisation sont séparés par distillation ou tout autre moyen en deux coupes une dite oligomérat léger et une dite oligomérat lourd.

- La coupe oligomérat léger présente un point d'ébullition inférieur à 180°C, et préférentiellement 150°C. Cette coupe constitue la charge secondaire qui est recyclée au riser du FCC. La coupe dite oligomérat léger peut également être toute coupe riche en oléfines C2 à C9 pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes, comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 présentant un point d'ébullition inférieur à 180°C, et préférentiellement inférieur à 150°C issue d'autres procédés tels que par exemple le procédé de Coking, de visbreaking, le procédé MTO (ou de tout autre procédé de transformation d'alcool en oléfines), le steam Cracking ou encore le procédé de synthèse Fisher Tropsh, ces coupes pouvant être recyclées seules ou en mélange.
- La coupe oligomérat lourd présente un point d'ébullition supérieur à 130°C et préférentiellement supérieur à 150°C. Cette coupe dite oligomérat lourd est incorporée au distillat moyen produit par l'unité de craquage catalytique.

L'unité de craquage catalytique peut comporter un seul réacteur traitant à la fois la charge lourde et la charge secondaire, ou deux réacteurs distincts traitant l'un la charge lourde, l'autre la charge légère. De plus, chacun des réacteurs peut être à écoulement ascendant ou à écoulement descendant. Le plus souvent, les deux réacteurs auront le même mode d'écoulement.

Lorsque le craquage catalytique est effectué dans un seul réacteur à écoulement ascendant, la température de sortie réacteur (ROT) est comprise entre 450°C et 650°C, préférentiellement comprise entre 470°C et 620°C, et le rapport C/O est compris entre 2 et 20, et préférentiellement compris entre 4 et 15.

Lorsque le réacteur est à écoulement descendant, la température de sortie du réacteur (ROT) est comprise entre 480°C et 650°C, et le rapport C/O est compris entre 10 et 50.

Lorsque le craquage catalytique est effectué dans deux réacteurs FCC distincts à écoulement ascendant, le premier réacteur FCC effectuant le craquage de la charge lourde travaille à une température de sortie réacteur (ROT1) comprise entre 450°C et 650°C, de préférence comprise entre 470°C et 620°C, et un rapport C/O compris entre 2 et 20, préférentiellement compris entre 4 et 15. Le second réacteur FCC effectuant le craquage de la coupe oligomérat léger issue de l'unité d'oligomérisation (dite charge légère), travaille à une température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 500°C et 750°C, préférentiellement comprise entre 570°C et 650°C, avec un rapport C/O compris entre 8 et 40.

Lorsque le craquage catalytique est effectué dans deux réacteurs FCC distincts à écoulement descendant, le premier réacteur FCC effectuant le craquage de la charge lourde travaille à une température de sortie réacteur (ROT1) comprise entre 480°C et 650°C avec un rapport C/O compris entre 10 et 50, et le second réacteur FCC effectuant le craquage de la coupe oligomérat léger issue de l'unité d'oligomérisation (dite charge légère), travaille à une température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 570°C et 750°C, avec un rapport C/O compris entre 10 et 50.

Les flux de catalyseur usé issus des deux réacteurs FCC sont séparés des effluents de craquage par tout système de séparation gaz solide connu de l'homme du métier et régénérés dans une zone de régénération commune.

L'effluent du réacteur de craquage catalytique, (ou bien les deux effluents s'il y a deux réacteurs FCC), est envoyé dans une zone de fractionnement pour produire plusieurs coupes dont une ou plusieurs coupes de 5 à 9 atomes de carbone envoyée à l'oligomérisation.
Dans le cas de deux réacteurs distincts, il est également possible d'envoyer l'effluent du réacteur à plus forte sévérité dans un fractionnement distinct.
Les conditions particulières des différentes étapes du procédé selon l'invention sont décrites ci-après plus en détail.

1) Craquage catalytique (FCC) :

Le catalyseur du réacteur FCC est typiquement constitué de particules de diamètre moyen généralement compris entre 40 et 140 micromètres (1 micron= 10^{-6} mètre), et le plus souvent compris entre 50 et 120 micromètres.

Le catalyseur de craquage catalytique contient au moins une matrice appropriée telle que l'alumine, la silice ou la silice-alumine avec présence ou non d'une zéolithe de type Y dispersée dans cette matrice.

Le catalyseur peut comprendre en outre au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme de l'un des types structuraux suivants : MEL (par exemple ZSM-11), MFI (par exemple ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (par exemple SAPO-34), MFS, MWW. Il peut également comprendre l'une des zéolithes suivantes: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5, qui présentent également une sélectivité de forme.

L'avantage de ces zéolithes présentant une sélectivité de forme est l'obtention d'une meilleure sélectivité propylène / isobutène, c'est à dire un rapport propylène / isobutène plus élevé dans les effluents de craquage.

La proportion de zéolithe présentant une sélectivité de forme par rapport à la quantité totale de zéolithe peut varier en fonction des charges utilisées et de la structure des produits recherchés. Souvent, on utilise de 0,1% à 60 %, préférentiellement de 0,1% à 40 %, et en particulier de 0,1% à 30 % poids de zéolithe présentant une sélectivité de forme.

La ou les zéolithes peuvent être dispersées dans une matrice à base de silice, d'alumine ou de silice alumine, la proportion de zéolithe (toutes zéolithes confondues) par rapport au poids du catalyseur étant souvent comprise entre 0,7% et 80% poids, de préférence entre 1% et 50% poids, et de manière encore préférée entre 5% et 40 % poids.

Dans le cas ou plusieurs zéolithes sont utilisées, elles peuvent être incorporées dans une seule matrice ou dans plusieurs matrices différentes. La teneur en zéolithe présentant une sélectivité de forme dans l'inventaire totale est inférieure à 30% poids.

Le catalyseur utilisé dans le réacteur de craquage catalytique peut être constitué d'une zéolithe de type Y ultra stable dispersée dans une matrice d'alumine, de silice, ou de silice alumine, à laquelle on ajoute un additif à base de zéolithe ZSM5, la quantité en cristaux de ZSM5 dans l'inventaire total étant inférieure à 30% poids.

L'unité de séparation des effluents du réacteur de craquage catalytique (FCC) comporte généralement une séparation primaire des effluents du FCC, une section de compression et de

fractionnement des gaz ainsi que des distillations pour le fractionnement des différentes coupes liquides. Ce type d'unité de fractionnement est bien connu de l'homme du métier.

Les coupes oléfiniques issues du craquage catalytique constituées d'oléfines en C2 à C9 pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9, sont envoyées à une ou plusieurs unités d'oligomérisation et peuvent être mélangées à des coupes riches en oléfines importées d'autres unités comme une unité de cokéfaction, de visbreaking, , une unité MTO (conversion de méthanol en oléfines) ou de tout autre procédé de transformation d'alcool en oléfines, une unité de steam cracking ou encore une unité de synthèse Fisher Tropsh.

Pour la coupe C4, on peut extraire l'isobutène, par exemple par éthérification de l'isobutène par un alcool, puis par distillation, pour éviter ou limiter la présence d'isobutène dans l'étape d'oligomérisation, ce composé tendant à former des isomères pouvant recraquer en isobutène dans l'unité de FCC, ce qui tend à produire une accumulation de ce composé si l'on ne réalise pas une purge suffisante d'isobutène.

2) Oligomérisation

L'objet de cette étape est d'oligomériser les oléfines en C2 à C9 pouvant être formées de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 pour obtenir un mélange d'hydrocarbures contenant des mono-oléfines avec un nombre d'atomes de carbone majoritairement supérieur ou égal à 9. Typiquement, à partir d'oléfines en C4, on obtient des oligomères dont le nombre d'atomes de carbone est en grande partie inférieur ou égal à 30, et pour la plus grande partie compris entre 8 et 20.

L'oligomérisation se distingue de la polymérisation par une addition de molécules en nombre limité. Le nombre de molécules s'additionnant est, dans le contexte de l'invention, compris entre 2 et 10, bornes comprises, et généralement entre 2 et 5, notamment entre 2 et 4.

Les oligomérats peuvent cependant comprendre des traces d'oléfines ayant été oligomérisées avec un nombre de molécules supérieur à 10. Le plus souvent, ces traces représentent moins de 5 % poids par rapport aux oligomères formés.

L'oligomérisation peut être réalisée en une ou plusieurs étapes, avec un ou plusieurs réacteurs agencés en parallèle ou en série, et un ou plusieurs catalyseurs. La description suivante du

catalyseur et des conditions opératoires peut s'appliquer à l'une quelconque des étapes et/ou à l'un quelconque des réacteurs.

Le catalyseur d'oligomérisation utilisé est préférentiellement un catalyseur à base de silice alumine ou zéolithique. La température opératoire est comprise entre 100°C et 350°C, et préférentiellement comprise entre 150°C et 270°C. La pression opératoire est comprise entre 1 et 10 MPa (1 MPa = 10^6 Pascal= 10 bars).

L'invention est explicitée plus en détail au moyen de la description de la figure 1.

La figure 1 représente le schéma du procédé selon l'invention.

La charge (1) est introduite dans l'unité FCC (2) ainsi qu'une charge alternative (17) de point initial d'ébullition de 220°C, préférentiellement 150°C pouvant représenter jusqu'à 30% de la charge du FCC, préférentiellement moins de 20%. Cette charge (17) est optionnelle car le procédé selon l'invention peut parfaitement fonctionner avec la seule charge (1).

De l'unité FCC (2) on extrait classiquement par ordre de poids moléculaire croissant:

- une coupe gaz sec (3) constituée d'hydrogène (H2) , de méthane et éventuellement d'éthane, d'éthylène et propane.
- une coupe (7) formé de molécules en C2 à C9 dont le traitement fait l'objet de la présente invention,
-une coupe essence (16) d'intervalle de distillation compris entre 25 et 150°C voir jusqu'à 220°C
- une coupe (4) dite "distillat" notée souvent LCO (abréviation de light cycle oil)
- une coupe (5) dite "slurry" qui rejoint le pool fuel

La coupe (7) ainsi est envoyée dans un ensemble d'unités (8) (généralement des unités d'hydrogénation sélectives pour supprimer les dioléfines ou les composés azotés) qui aboutissent à la charge (11) alimentant l'unité d'oligomérisation (12). Des coupes oléfinique additionnelles provenant d'autres unités peuvent s'additionné au flux (7) et ou au flux (11).

De l'unité d'oligomérisation (12) on extrait 3 coupes:

- une coupe (13) dite raffinat qui correspond aux oléfines non converties et aux paraffines de la charge (11),
- une coupe dite oligomérat léger (15) dont le point d'ébullition supérieur est un point d'ébullition inférieur à 150°C, et préférentiellement inférieur à 170°C. C'est cette coupe qui constitue le recyclage spécifique à l'unité de FCC.

- une coupe (14) dite oligomérat lourd qui présente un point d'ébullition supérieur à 130°C et préférentiellement supérieur à 150°C, et qui est incorporée au distillat moyen (4),
- une coupe (16) qui représente le coke déposé sur le catalyseur et qui est envoyé au régénérateur.

EXEMPLES

On fournit ci dessous 3 exemples pour illustrer les performances améliorées du procédé selon la présente invention (exemples 2 et 3) par rapport au procédé selon l'art antérieur (exemple1).

Exemple 1 (art antérieur) : Cas de référence

Ce premier exemple constitue le cas de base et correspond à une unité de FCC à un seul riser d'une capacité de 40000 BPSD, soit 265 m3/heure, (BPSD abréviation de barils par jour), traitant un mélange de 70% de VGO hydrotraité et de 30% de VGO straight run (c'est à dire directement issu de l'unité de distillation sous vide). L'unité de FCC fonctionne avec un système catalytique constitué de silice alumine.

Les caractéristiques principales de la charge ainsi que les conditions opératoires considérées sont présentées respectivement dans le
Tableau 1 et le Tableau 2 ci dessous.

Densité 15/4 °C		0,91
Soufre	%poids	0,65
Azote	ppm poids	900
Carbone Conradson	%poids	<0,1
Nickel	ppm poids	<0,1
Vanadium	ppm poids	<0,1
Hydrogène	%poids	12,7

Tableau 1 : Caractéristiques principales de la charge VGO

		Exemple 1
Capacité unité FCC charge VGO	Baril/j	40000
Débit de charge VGO	t/h	241
Pression sortie riser	bar g	1,4
Température sortie riser	°C	500
Température de préchauffe de la charge	°C	280
Débit de vapeur	t/h	16,8
Ratio massique débit de catalyseur sur débit de charge		6,4

Tableau 2 : Conditions opératoires du FCC Exemple1

Dans ces conditions, les rendements par rapport à la charge des produits sortie unité sont donnés dans le Tableau 3.

% poids	Exemple1 Cas de base
Gaz secs	1,80
GPL	16,15
C3	1,34
C3=	4,79
C4 total	10,11
Essence (PI-150°C)	39,14
LCO (150-370°C)	30,35
Slurry (370°C+)	7,66
Coke	4,81
TOTAL	100

Tableau 3 : Rendements des produits de l'Exemple 1

Exemple 2 (selon l'invention) : Enchaînement d'une unité de FCC avec une unité d'oligomérisation des oléfines en C4 à C6

Dans l'exemple 2, l'unité de FCC fonctionne dans les mêmes conditions que celles décrite pour l'exemple1, mais cette fois les coupes C4 et C5-C6 sont envoyées dans une unité d'oligomérisation fonctionnant sur un catalyseur zéolithique dans les conditions opératoires présentées dans le Tableau 4 sans recycle de l'oligomérat léger.

Unité d'oligomérisation		**Exemple 2**
Débit de charge C4 C5 et C6	t/h	115
Température	°C	250
Pression	bars g	15

Tableau 4 : Conditions opératoires de l'unité d'oligomérisation exemple 2

Dans ces conditions, les rendements des produits par rapport à la charge lourde du FCC évoluent tels qu'illustrés dans le Tableau 5

% poids	**Exemple2 FCC+oligomerisation sans recycle d'oligomérat léger**
Gaz secs	1,86
GPL	11,46
C3	1,34
C3=	4,78
C4 total	5,34
Essence (PI-150°C)	33,17
LCO (150-370°C)	41,06
Slurry (370°C+)	7,65
Coke	4,8
TOTAL	100

Tableau 5 : Débit des produits de l'Exemple 1

L'enchaînement d'une unité de FCC avec une unité d'oligomérisation, opérées dans des conditions opératoires permettant d'orienter les performances vers le distillat moyen, améliore significativement la production globale de LCO.

Dans le cas de base cette production de LCO représente 30,3% poids de la charge du FCC contre 41,1% poids dans la nouvelle configuration selon la présente invention, soit une augmentation de 36%.

La coupe essence, quant à elle, diminue de 15% passant de 39,1% poids dans le cas de base à 33,2% poids.

La sélectivité en LCO par rapport à l'essence (rapport LCO/Essence) est donc améliorée passant de 0,77 à 1,24, ce qui est une amélioration considérable, eu égard l'évolution du marché des carburants.

Exemple 3 (selon l'invention) : Enchaînement d'une unité de FCC avec une unité d'oligomérisation des oléfines en C4 à C6 avec recycle de l'oligomérat léger

L'exemple 3 reprend l'exemple 2 mais avec un recycle de l'oligomérat léger dans le riser du FCC en amont de la charge. Ce recycle affectant le rendement coke, le bilan thermique du FCC s'en trouve modifié et par conséquent ses conditions opératoires. Ces dernières sont présentées dans le Tableau 6.

		Exemple 3
Capacité unité FCC charge VGO	Baril/j	40000
Débit de charge VGO	t/h	241
Débit du recycle de l'oligomérat léger	t/h	21,7
Pression sortie riser	bar g	1,4
Température sortie riser	°C	500
Température de préchauffe de la charge lourde	°C	280
Débit de vapeur	t/h	16,8
Ratio massique débit de catalyseur sur débit de charge		6,9

Tableau 6 : Conditions opératoires du FCC Exemple1

Dans ces conditions, les rendements des produits par rapport à la charge lourde du FCC évoluent tels qu'illustrés dans le Tableau 7

% poids	**Exemple2 FCC+Oligomerisation avec recycle d'oligomérat léger**
Gaz secs	2,46
GPL	14,06
C3	1,59
C3=	7,13
C4 total	5,34
Essence (PI-150°C)	27,57
LCO (150-370°C)	43,09
Slurry (370°C+)	7,61
Coke	5,21
TOTAL	100

Tableau 7 : Débit des produits de l'Exemple 1

Le recycle de l'oligomérat léger permet de gagner 2 points supplémentaires de LCO, faisant passer le rendement de cette coupe de 41,1% à 43,1% poids. Il permet également de réduire significativement la production d'essence de 5,6 points. La sélectivité du LCO par rapport à l'essence s'en trouve donc améliorée progressant de 1,24 à 1,56.

Comparé à l'exemple 1 selon l'art antérieur, l'association d'une unité FCC et de l'unité d'oligomérisation avec recycle de l'oligomérat léger permet de gagner 12,7 points de LCO, de réduire la fraction essence de 11,6 points et d'améliorer très significativement la sélectivité LCO par rapport à l'essence (1,56 contre 0,77).

REVENDICATIONS

1) Procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen d'intervalle de distillation compris entre 130 et 410°C, préférentiellement compris entre 150 et 390°C, ledit procédé faisant appel à une unité de craquage catalytique (FCC) suivie d'une ou plusieurs unités d'oligomérisation fonctionnant en mode distillat moyen, procédé dans lequel la charge de l'unité d'oligomérisation est constituée d'une coupe large présentant entre 2 à 9 atomes de carbone pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 issue de l'unité de craquage catalytique, les effluents de l'unité d'oligomérisation étant séparés en deux coupes:
- une coupe oligomérat léger présentant un point d'ébullition inférieur à 180°C et préférentiellement 150°C, qui constitue la charge secondaire recyclée à l'unité de FCC,
- une coupe oligomérat lourd présentant un point d'ébullition supérieur à 130°C et préférentiellement supérieur à 150°C, qui est incorporée au distillat moyen produit par l'unité de craquage catalytique.

2) Procédé de conversion de charge lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen selon la revendication 1, dans lequel la coupe dite oligomérat léger recyclée à l'unité de FCC contient également une coupe riche en oléfines C2 à C9 pouvant être formée de plusieurs coupes disjointes comme par exemple une coupe C3 à C6 et une coupe C8 à C9 issue d'autres procédés tels que par exemple le procédé de coking, de visbreaking, MTO ("methanol to olefins") ou de tout autre procédé de transformation d'alcool en oléfines , le steam cracking ou encore la synthèse Fisher Tropsh, ces coupes pouvant être recyclées seules ou en mélange.

3) Procédé de conversion de charge lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen selon la revendication 1, dans lequel l'unité de craquage catalytique est constituée d'un riser unique à écoulement ascendant, la température de sortie du réacteur (ROT) étant comprise entre 450°C et 650°C, préférentiellement comprise entre 470°C et 620°C, et le rapport C/O étant compris entre 2 et 20, et préférentiellement compris entre 4 et 15.

4) Procédé de conversion de charge lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen selon la revendication 1, dans lequel l'unité de craquage catalytique est constituée de deux risers distincts;

- l'un traitant la charge lourde principale aux conditions suivantes: température de sortie réacteur (ROT1) comprise entre 450°C et 640°C, de préférence comprise entre 470°C et 620°C, et un rapport C/O compris entre 2 et 20, préférentiellement entre 4 et 15
- l'autre traitant la coupe oligomérat léger aux conditions suivantes: température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 500°C et 750°C, préférentiellement comprise entre 570°C et 650°C, avec un rapport C/O compris entre 8 et 40.

5) Procédé de conversion de charge lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen selon la revendication 1, dans lequel l'unité de craquage catalytique est constituée de deux réacteurs distincts fonctionnant en écoulement descendant:

- l'un traitant la charge lourde principale aux conditions suivantes: température de sortie réacteur (ROT1) comprise entre 480°C et 650°C avec un rapport C/O compris entre 10 et 50,

-l'autre traitant la coupe oligomérat léger aux conditions suivantes: température de sortie réacteur (ROT2) comprise entre 570°C et 750°C, avec un rapport C/O compris entre 10 et 50.

6) Procédé de conversion de charge lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen selon la revendication 1, dans lequel l'unité de craquage catalytique fait appel à un catalyseur présentant une certaine proportion de zéolithe à sélectivité de forme choisi dans le premier groupe suivant: MEL (par exemple ZSM-11), MFI (par exemple ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (par exemple SAPO-34), MFS, MWW.

7) Procédé de conversion de charge lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen selon la revendication 1, dans lequel l'unité de craquage catalytique fait appel à un catalyseur présentant une certaine proportion de zéolithe à

sélectivité de forme choisi dans le second groupe suivant: NU-85, NU-86, NU-88 et IM-5.

8) Procédé de conversion de charge lourde de point d'ébullition initial supérieur ou égal à 340°C en distillat moyen selon la revendication 1, dans lequel la proportion de zéolithe à sélectivité de forme par rapport au poids du catalyseur est comprise entre 5% et 40%.

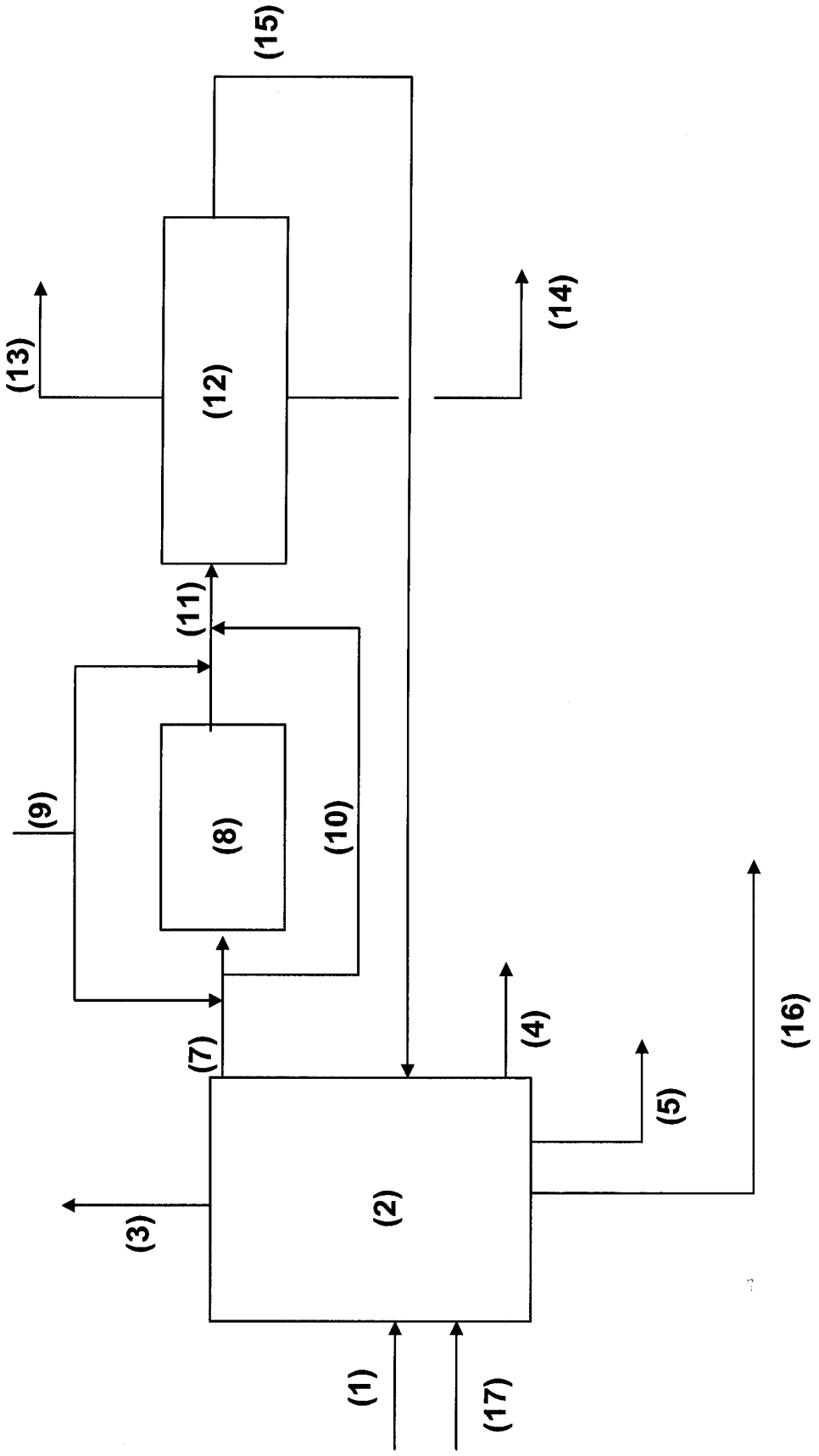


Figure 1

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 743903
FR 1004585

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		
X	US 4 966 680 A (AVIDAN AMOS A [US] ET AL) 30 octobre 1990 (1990-10-30) * colonne 5, ligne 8 - ligne 13; revendication 1; figure 1 *	1-8	C10G57/00 C10G50/00 C10G11/18
X	FR 2 659 346 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 13 septembre 1991 (1991-09-13) * page 10, ligne 15 - ligne 22; revendication 1; figure 4 *	1-8	
Y	WO 2010/117539 A2 (UOP LLC [US]; NICHOLAS CHRISTOPHER P [US]; BHATTACHARYYA ALAKANANDA [U]) 14 octobre 2010 (2010-10-14) * revendications 1,7; figure 1 *	1-8	
Y	US 4 822 477 A (AVIDAN AMOS A [US] ET AL) 18 avril 1989 (1989-04-18) * revendication 1; figures 1,3 *	1-8	
Y	US 5 981 818 A (PURVIS DAVID [CA] ET AL) 9 novembre 1999 (1999-11-09) * revendications 1,6,13,14; figure 5 *	1-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G C10L
Y	EP 0 392 590 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 17 octobre 1990 (1990-10-17) * page 3 - page 4; revendication 1; figure 1 *	1-8	
Y	US 3 954 600 A (GLADROW ELROY M ET AL) 4 mai 1976 (1976-05-04) * colonne 3, ligne 45 - ligne 49; revendication 9; exemple 1 *	1-8	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
8 juin 2011	Deurinck, Patricia

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1004585 FA 743903

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 08-06-2011
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4966680	A	30-10-1990	AU	3753989 A	05-01-1990
			EP	0419536 A1	03-04-1991
			JP	4501579 T	19-03-1992
			WO	8912036 A1	14-12-1989
FR 2659346	A1	13-09-1991	DE	4107043 A1	12-09-1991
			JP	3012947 B2	28-02-2000
			JP	4220491 A	11-08-1992
WO 2010117539	A2	14-10-2010	AUCUN		
US 4822477	A	18-04-1989	AUCUN		
US 5981818	A	09-11-1999	AUCUN		
EP 0392590	A1	17-10-1990	AU	618464 B2	19-12-1991
			AU	5306490 A	18-10-1990
			CA	2014153 A1	11-10-1990
			DE	69001035 D1	15-04-1993
			DE	69001035 T2	01-07-1993
			ES	2054214 T3	01-08-1994
			JP	2298585 A	10-12-1990
US 3954600	A	04-05-1976	AUCUN		

EPO FORM P0465