

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
08.07.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 10 G 11/00**

(21) Numéro de dépôt : **85401348.9**

(22) Date de dépôt : **03.07.85**

(54) **Procédé perfectionné de craquage catalytique.**

(30) Priorité : **04.07.84 FR 8410613**

(43) Date de publication de la demande :
05.03.86 Bulletin 86/10

(45) Mention de la délivrance du brevet :
08.07.87 Bulletin 87/28

(84) Etats contractants désignés :
BE DE FR GB IT NL

(56) Documents cités :
EP-A- 0 083 163
US-A- 4 137 151
US-A- 4 219 406
US-A- 4 299 688

(73) Titulaire : **COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE**
Société anonyme dite:
5, rue Michel-Ange
F-75781 Paris Cedex 16 (FR)

(72) Inventeur : **Mauge, Françoise**
5 Impasse Bonpasteur
F-69001 Lyon (FR)
Inventeur : **Gallezot, Pierre**
4, rue de la Tourette
F-69001 Lyon (FR)
Inventeur : **Courcelle, Jean-Claude**
Hameau de la Payennière
F-76290 Montvilliers (FR)

(74) Mandataire : **Brot, Philippe et al**
CABINET BROT et JOLLY 83, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

EP 0 173 596 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé perfectionné de craquage catalytique, permettant la passivation des métaux contaminants qui se déposent sur les catalyseurs de craquage catalytique.

Le craquage catalytique est une technique bien connue de l'industrie du raffinage du pétrole brut pour transformer des fractions lourdes en produits plus légers, produits utilisables comme carburant ou combustible. Les catalyseurs utilisés habituellement sont des aluminosilicates, constitués en particulier par une zéolite naturelle ou synthétique, dispersée dans une matrice. Cette matrice est constituée par un oxyde minéral réfractaire, tel que l'alumine, la silice ou un mélange de silice et d'alumine, auquel est ajouté éventuellement une argile comme le kaolin. Préalablement à la préparation du catalyseur, la zéolite est activée et stabilisée en échangeant les ions sodium qu'elle contient par des ions hydrogène ou terre rare comme le lanthane.

Lors de l'opération de craquage catalytique, le catalyseur se désactive peu à peu, en raison notamment, du dépôt sur le catalyseur de coke formé au cours du craquage et de métaux présents dans la charge, comme le vanadium et le nickel. Il est donc nécessaire de régénérer périodiquement le catalyseur en brûlant le coke avec de l'air et éventuellement de la vapeur d'eau. On a constaté qu'à l'issue de cette régénération, qui est effectuée habituellement à une température supérieure à 700 °C, l'activité du catalyseur diminue, en raison de la destruction de la structure cristalline de la zéolite. On attribue notamment cette destruction à l'action néfaste du vanadium déposé sur le catalyseur au cours du craquage.

Deux hypothèses sont avancées :

1) L'oxyde de vanadium V_2O_5 , qui se forme au cours de la régénération, fond à une température (690 °C) inférieure à celle de la régénération. Au cours de celle-ci, cet oxyde, qui est donc liquide à cette température, migrerait à l'intérieur de la zéolite et détruirait le réseau cristallin de celle-ci.

2) Il y aurait réaction entre les sites acides de la zéolite et les composés basiques du vanadium et donc destruction du réseau de la zéolite.

On a cherché à passiver l'action du vanadium à l'aide d'agents comme le titane, le zirconium ou l'indium, comme décrit dans la demande de brevet européen N° 83 163. Ces métaux, cependant, se combinent avec le sodium de la zéolite et leur activité passivante se trouve diminuée.

On a également décrit, par exemple dans le brevet U.S. N° 4 299 688, l'imprégnation d'un catalyseur, contenant une zéolite échangée au lanthane par une solution d'un sel de terre rare. Ce brevet ne décrit d'ailleurs pas que cette imprégnation conduit à passiver l'action du vanadium. Ce traitement est effectué dans une opération de craquage catalytique, en vue de diminuer la formation de coke et d'augmenter la production d'essence.

Les travaux de la Demanderesse l'ont conduite à mettre au point un moyen nouveau, pour passiver l'action du vanadium, sur les catalyseurs de craquage catalytique. Ce moyen consiste à introduire dans la charge de craquage catalytique une terre rare, moyen plus simple que celui décrit dans le brevet US N° 4 299 688, puisque ne nécessitant pas un traitement compliqué du catalyseur.

On notera d'ailleurs que le traitement décrit dans le brevet US N° 4 299 688 n'est pas effectué en vue de passiver l'action du vanadium.

Alors que le but de la présente invention est la passivation des métaux contaminants de catalyseurs de craquage catalytique.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé perfectionné de craquage catalytique d'une charge d'hydrocarbures, ledit procédé étant caractérisé en ce que, au cours de la mise en œuvre dudit procédé, la charge est additionnée d'au moins un élément, sous forme libre ou combinée, du groupe des lanthanides.

Le procédé selon l'invention consiste donc à ajouter à la charge, pendant l'opération de craquage catalytique, au moins un élément du groupe des lanthanides. Il peut, bien sûr, s'agir d'un mélange d'éléments du groupe des lanthanides, ces éléments étant difficiles à préparer à l'état pur.

Au cours de cette addition, les lanthanides peuvent se trouver sous forme libre — c'est-à-dire sous forme métallique — ou sous forme combinée, c'est-à-dire par exemple sous forme de sels minéraux, comme les chlorures ou les nitrates. Il est préférable, dans ce cas, d'utiliser des émulsions de sels minéraux eau/solvant organique. Il est également possible d'utiliser des sels organiques, comme les naphthénates, en solution dans des solvants organiques.

La Demanderesse a ainsi utilisé avec succès un naphthénate de terres rares.

Dans le procédé selon l'invention, il faut de préférence ajouter à la charge une quantité du lanthanide telle que tout le vanadium contenu dans la charge et qui se fixe sur le catalyseur soit passivé par le lanthanide.

La quantité du lanthanide ajoutée à la charge peut être telle qu'il représente, calculé en élément, de 0 à 5 % en poids de lanthanide, rapporté au poids total du catalyseur.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué notamment à la passivation de métaux contaminants de catalyseurs de craquage catalytique comprenant une zéolite naturelle ou synthétique, choisie en particulier dans le groupe constitué par les faujasites X et Y, les ZSM, comme la ZSM 4, la mordenite et la gmelinite.

La zéolite peut être dispersée dans une matrice constituée par un oxyde minéral réfractaire comme l'alumine, la silice ou un mélange de silice et d'alumine, auquel est ajoutée éventuellement une argile, comme le kaolin.

Les ions sodium de la zéolite peuvent être échangés de façon à activer et à stabiliser la zéolite, par des ions hydrogène ou des ions lanthanide.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour la passivation du vanadium, qui se dépose sur les catalyseurs de craquage catalytique lors du traitement de charges d'hydrocarbures lourds ayant un point d'ébullition supérieur à 300 °C.

L'exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention de façon non limitative.

Exemple

Cet exemple concerne des essais de craquage catalytique d'une charge d'hydrocarbures.

Ces essais ont été effectués dans un pilote cyclique en lit fixe, permettant de simuler un ensemble de réactions régénératrices. Les essais consistent dans des cycles comprenant une phase de traitement de la charge et une phase de régénération du catalyseur.

La charge d'hydrocarbures utilisée est constituée par un résidu de la distillation sous pression atmosphérique d'un pétrole brut.

Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes :

masse volumique à 15 °C (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60-101) : 903 kg/m³,
viscosité à 100 °C (mesurée selon la norme AFNOR NFT 60-100) : 9,1 centistokes,
soufre (mesuré par dosage chimique) : 0,45 % en poids,
nickel (mesuré par absorption atomique) : 11 p.p.m.,
vanadium (mesuré par absorption atomique) : 25 p.p.m.,
résidu « CONRADSON » (mesuré selon la norme AFNOR NFT 60-116) : 3,3 % en poids,
indice de réfraction : 1,492

Les conditions opératoires sont les suivantes :

température de traitement de la charge : 530 °C,
température de traitement : 15 secondes.
poids de charge passant par heure pour une unité de poids de catalyseur : 80,
température de régénération : 730 °C.

Les effluents sont recueillis à la sortie du réacteur et analysés par chromatographie. Le coke formé sur le catalyseur est déterminé par combustion.

Le catalyseur est constitué par 25 % en poids d'une faujasite Y, dont une partie des ions sodium ont été remplacés par des ions lanthane (elle contient 1 % en poids de lanthane). La zéolite est dispersée dans une matrice constituée par un mélange de silice et d'alumine.

Le rapport silicium/aluminium du catalyseur est égal à 2,5. Sa surface spécifique, mesurée par la méthode BET, est de 208 m²/g, son volume poreux étant de 0,20 cm³/g.

Lors du premier cycle, les effluents recueillis à la sortie du réacteur, après passage de la charge sur le catalyseur dépourvu de métaux, font l'objet d'un bilan de matière désigné A dans le Tableau ci-après.

(Voir Tableau page suivante)

Tableau

5			A	B	C
	PRODUITS FORMES (% en poids)	Hydrogène	0,14	0,62	0,35
10		Gaz (1)	20,2	17,0	18,5
		Essence (2)	52,2	44,1	47,5
15		Gazole (3)	16,3	17,5	16,8
		Résidu (4)	6,1	12,3	9,7
20		Coke	5,1	8,5	7,2
25	Métaux sur le catalyseur (en p.p.m.)	Vanadium	0	6520	6630
30		Nickel	0	2330	2250

1) Hydrocarbures ayant de 1 à 4 atomes de carbone gazeux à la température ambiante.

2) Hydrocarbures ayant des points d'ébullition compris entre 25° et 215 °C

3) Hydrocarbures ayant des points d'ébullition compris entre 215° et 375 °C.

4) Hydrocarbures ayant des points d'ébullition supérieurs à 375 °C.

Après une centaine de cycles, on effectue un bilan B (voir tableau).

La contamination en métaux du catalyseur est telle que l'on observe une nette diminution de la production d'essence (produit recherché), causée par le vanadium, et une augmentation de la formation du coke et de l'hydrogène, plus particulièrement due au nickel.

Un autre essai d'une centaine de cycles est effectué en ajoutant à la charge une solution de naphthénates de terres rares (lanthane-cérium en particulier) dans du toluène. L'addition est telle que l'on ait trois fois plus de lanthane que de vanadium dans la charge. Après une centaine de cycles, 3 % en poids environ de terres rares sont déposés sur le catalyseur.

Le bilan matière C (voir tableau) traduit l'avantage d'incorporer des terres rares dans la charge sur les propriétés du catalyseur. La production d'essence est plus importante et les productions de coke et d'hydrogène plus faibles que dans l'essai B.

Revendications

1. Procédé perfectionné de craquage catalytique d'une charge d'hydrocarbures, ledit procédé étant caractérisé en ce que, au cours de la mise en œuvre dudit procédé, la charge est additionnée d'au moins un élément sous forme libre ou combinée, du groupe des lanthanides.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le lanthanide est ajouté à la charge en quantité telle qu'il représente, calculé en élément, de 0 à 5 % en poids de lanthanide, rapporté au poids total du catalyseur.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le catalyseur est une zéolite choisie dans le groupe constitué par les faujasites X et Y, les ZSM comme la ZSM 4, la mordenite et la gmelinite.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la zéolite est une faujasite Y échangée au lanthane.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le lanthanide est ajouté à la charge en solution dans des solvants organiques.

Claims

1. An improved method for the catalytic cracking of a hydrocarbon charge, said method being characterised in that, in the course of carrying out said method, at least one element in free or combined form, from the group of the lanthanides, is added to the charge.
2. A method according to Claim 1, characterised in that the lanthanide is added to the charge in such a quantity that, calculated as an element, it represents from 0 to 5 % by weight of lanthanide in relation to the total weight of the catalyst.
3. A method according to either of Claims 1 and 2, characterised in that the catalyst is a zeolite selected from the group comprising faujasites X and Y, ZSMs, such as ZSM 4, mordenite and gmelinite.
4. A method according to Claim 3, characterised in that the zeolite is a faujasite Y exchanged with lanthanum.
5. A method according to any of Claims 1 to 4, characterised in that the lanthanide is added to the charge in solution in organic solvents.

Patentansprüche

1. Verbessertes Verfahren zur katalytischen Crackung einer Charge von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Verfahrensdurchführung der Charge mindestens ein Element aus der Gruppe der Lanthanoide in freier oder gebundener Form zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthanoid der Charge in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß es, berechnet als Element, 0 bis 5 Gew.-% an Lanthanoid, bezogen auf das Katalysatorgesamtgewicht, darstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Zeolith aus der Gruppe bestehend aus den Faujasiten X und Y, den ZSM, wie dem ZSM4, Mordenit und Gmelinit ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein mit Lanthan ausgetauschter Faujasit Y ist.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthanoid der Charge in Lösung in organischen Lösungsmitteln zugesetzt wird.