

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **88401552.0**

(51) Int. Cl.4: **C 10 G 65/12**

(22) Date de dépôt: **21.06.88**

(30) Priorité: **02.07.87 FR 8709441**

(43) Date de publication de la demande:
04.01.89 Bulletin 89/01

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

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeur: **Le Page, Jean-François**
13, rue des Primevères
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

Plumail Jean-Claude
60, rue Mac Mahon
F-92000 Nanterre (FR)

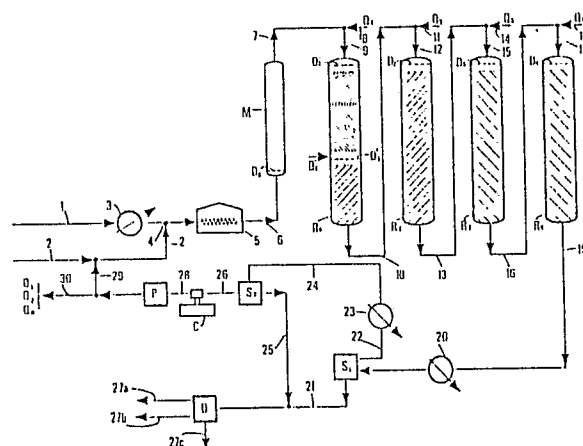
Peries Jean-Pierre
Montclare Route de Givors
F-69440 Mornant (FR)

Rossarie Jean
3, rue Marceau Flandre
F-76600 Le Havre (FR)

(54) **Procédé d'hydroconversion thermocatalytique d'une charge lourde hydrocarbonée.**

(57) Le procédé comprend trois étapes en présence d'hydrogène : une première réaction thermique (M), une seconde réaction catalytique (R1, R2) mise en oeuvre avec des catalyseurs de granulométrie décroissante et de relativement faible acidité et une troisième réaction catalytique (R3, R4) mise en oeuvre avec un catalyseur de relativement forte acidité.

Application au traitement de charges hydrocarbonées renfermant des résines et/ou asphaltènes, dans le but de les convertir en des fractions moins lourdes.



Description**PROCEDE D'HYDROCONVERSION THERMOCATALYTIQUE D'UNE CHARGE LOURDE HYDROCARBONNEE**

L'invention concerne le traitement de produits pétroliers lourds, renfermant des résines et/ou asphaltènes, dans le but de les convertir en fractions moins lourdes, plus aisément transportables ou traitables par les procédés usuels de raffinage.

Par "asphaltènes" on entend une substance insoluble dans le n-pentane.

ETAT DE LA TECHNIQUE

L'association d'une hydroconversion thermique à un hydrotraitement catalytique a été déjà décrit dans l'art antérieur ; ainsi le brevet US n° 4,107,379 propose un procédé en deux étapes, dans le premier stade duquel on soumet l'huile hydrocarbonée lourde à un craquage thermique à une température de 400 à 800° C et sous une pression d'hydrogène d'environ 1 à 200 bars et dans le second stade duquel on soumet tel quel le produit du premier stade à un hydrotraitement catalytique à une température de 350 à 500° C et sous une pression d'hydrogène d'environ 50 à 300 bars. Ce procédé s'est cependant révélé poser un problème car le catalyseur tend à s'empoisonner et à se dégrader relativement vite, ce qui entraîne son changement trop fréquent.

Les brevets US n° 4,530,753 et 4,530,754 préconisent également le couplage d'une étape thermique avec une étape catalytique. L'étape thermique est effectuée à une température de 400 à 530° C, sous une pression d'environ 0 à 200 bars, tandis que l'hydrotraitement catalytique est réalisé à une température de 350 à 450° C sous une pression d'hydrogène d'environ 50 à 250 bars.

Le procédé de US 4,530,753 prétend éviter une désactivation rapide du catalyseur par emploi d'un support particulier ; celui de US 4,530,754 est supposé conduire à un produit de bonne stabilité thermique.

Le brevet US n° 4,510,042 cité ici en référence revendique d'associer une étape d'hydroconversion thermique avec des étapes subséquentes (a) d'hydrodémétallisation sur un catalyseur peu acide tel que celui décrit dans les brevets US n° 4,499,203 et 4,552,650 puis (b) d'hydrodésulfuration.

Bien que les procédés de l'art antérieur, en particulier celui de US 4,510,042, permettent d'obtenir des résultats assez satisfaisants, il est encore possible de les perfectionner en accroissant encore la durée de fonctionnement des catalyseurs.

RESUME DE L'INVENTION

L'objet de la présente invention est de décrire un procédé de conversion de produits pétroliers lourds, renfermant des résines et/ou asphaltènes, qui remédie aux inconvénients de la technique antérieure et peut notamment fonctionner pendant de longues périodes.

Ce procédé peut donc être considéré comme un perfectionnement du procédé décrit dans le brevet US 4,510,042.

Ce procédé est caractérisé en ce que :

a) dans une première étape, on fait passer un mélange de la charge et d'hydrogène dans une zone de réaction thermique, à une température de 400 à 460° C et sous une pression de 5 à 20 MPa,

b) dans une seconde étape, on fait passer au moins une partie de l'effluent de l'étape (a), avec de l'hydrogène, à travers au moins deux lits distincts de catalyseur, le premier lit étant formé de particules de diamètre moyen équivalent de 2,5 à 6 mm et le second lit de particules de diamètre moyen équivalent de 0,5 à 2,5 mm, ces deux lits de catalyseur renfermant chacun un support d'alumine et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIA et/ou VIII. De préférence l'acidité du support d'alumine, déterminée par adsorption d'ammoniac à 0,4 bar et 320° C, est inférieure à 30 Joules par gramme et sa surface entre 100 et 180 m²/g,

c) dans une troisième étape, on fait passer l'effluent de l'étape (b), avec de l'hydrogène, à travers au moins un lit de catalyseur renfermant un support d'alumine et au moins un métal ou composé de métal du groupe VI A et/ou VIII. De préférence l'acidité dudit support d'alumine, déterminée par adsorption d'ammoniac à 0,4 bar et 320° C, est supérieure à 30 Joules par gramme et sa surface entre 150 et 350 m²/g.

Le procédé convient particulièrement bien au traitement des charges lourdes dont la masse volumique est comprise entre 910 et 1050 kg/m³ et dont la viscosité cinématique à 400° C est comprise entre 0,5 et 8 cst (mm²/s), c'est-à-dire dont la viscosité à 100° C est comprise entre 50 et 30000 cst (mm²/s) : les huiles lourdes, les huiles extra-lourdes, les huiles de schistes, les résidus atmosphériques et les résidus sous vide de pétroles bruts conventionnels, les huiles désasphaltées issues de la précipitation par le propane, les butanes, les pentanes ou l'essence légère de la phase asphaltique contenue dans les charges précitées, cette même phase asphaltique éventuellement diluée pour en abaisser la viscosité, répondent à ces critères.

Ces charges renferment habituellement au moins 2 % en poids d'insolubles au n-pentane.

Durant l'étape d'hydroconversion thermique, la viscosité à 400° C sera substantiellement abaissée et, par exemple, divisée par un facteur compris entre 2 et 3. Sur des valeurs déterminées à 100° C où la viscosité est plus ordinairement mesurée, le facteur de réduction de viscosité recherché peut être compris entre 5 et 50 et de préférence entre 10 et 30. Si la production de produits légers et la réduction de viscosité qui l'accompagne

ont incontestablement une influence positive sur les performances de l'étape catalytique subséquente, il est préférable de ne pas franchir durant l'étape d'hydroconversion thermique un certain seuil de sévérité au-delà duquel la charge manifeste une tendance à la floculation qui provoque assez rapidement dans le lit catalytique des pertes de charge inacceptables.

Cette propension à la floculation du produit issu de l'étape thermique mérite une attention particulière dans la mesure où elle permet d'apprécier si la charge craquée thermiquement aura tendance ou non à floculer au contact du lit catalytique avec apparition progressive et rapide d'une perte de charge redhibitoire à la bonne marche du procédé. Une méthode simple et efficace pour apprécier cette tendance à la floculation consiste à déterminer le seuil de floculation dans une série d'essais où l'on ajoute à un volume de charge hydrocarbonée cinq volumes d'un mélange d'isooctane et d'orthoxylène dont les proportions varient d'un essai à l'autre. Le seuil de floculation qui caractérise le passage d'une solution colloïdale d'asphaltènes et résines à une suspension micronique de ces mêmes entités, se détermine soit par diffusion de la lumière (floculomètre), soit plus simplement par un test à la tache ; ce dernier test est basé sur le fait que les particules floculées diffusent moins vite que le liquide environnant lorsque le mélange est placé sur un papier filtre ; une tache uniforme indiquera l'absence de particules en suspension tandis que l'apparition d'une zone plus sombre au milieu de la tache révélera la présence d'asphaltènes floculés et permettra d'apprécier le seuil de floculation. Il est tout à fait possible de relier ce seuil (S.F.) à la fraction volumique de xylène dans le mélange xylène-isooctane : S.F. correspond à la quantité minimale de xylène dans le solvant nécessaire pour éviter l'apparition de la zone sombre de floculation au milieu de la tache :

$$\text{S.F.} = \frac{\% \text{ O.xylène en volume}}{10}$$

Selon cette définition la valeur de S.F. variera de 0 à 10, et plus la valeur de S.F. sera élevée plus le produit aura tendance à floculer sous l'influence des paramètres les plus variés : dilution de la charge par une coupe légère, augmentation de température, de pression, contact avec des corps solides, tels les catalyseurs susceptibles d'initier la floculation. Il est parfois coutume de désigner la valeur de S.F. sous le vocable de mérite à la tache. Dans le procédé d'hydroconversion qui fait l'objet de l'invention, la sévérité de l'étape thermique est de préférence telle que le produit issu de cette étape présente un seuil de floculation (ou mérite à la tache) inférieur à 7,5 et de préférence inférieur à 6. Au-delà de 7,5, toute modification du milieu réactionnel ou du milieu environnant peut provoquer un début de floculation avec dépôt du floculat sur le lit catalytique, accroissement de la perte de charge et, à terme, obstruction du réacteur.

Cette étape hydrothermique est le plus souvent légèrement endothermique même s'il y a une légère consommation d'hydrogène (0,3 à 0,6 %).

Le contrôle de la sévérité de l'étape thermique par le biais du contrôle de la valeur de S.F. est donc une condition préférée pour que le procédé selon l'invention puisse marcher durant des cycles opératoires économiquement intéressants. Ce n'est cependant pas une condition suffisante ; pour tirer tout le profit de l'étape thermique préalable, il faut aussi que les étapes catalytiques soient réalisées avec les catalyseurs dont les caractéristiques sont données dans la présente description.

Le catalyseur utilisé dans la seconde étape du procédé, sous forme d'au moins deux lits de granulométries distinctes, présente avantageusement une surface comprise entre 100 et 180 m²/g, de préférence 120 à 160 m²/g, et l'acidité de son support d'alumine, déterminée par le test d'adsorption d'ammoniac à 0,4 bar et 320° C, est de préférence inférieure à 30 Joules/g, par exemple de 20 à 28 Joules/g. Le diamètre moyen équivalent des particules de catalyseur du premier lit (ou des premiers lits) est de 2,5 à 6 mm, de préférence 3 à 5 mm, et celui des particules de catalyseur du dernier lit (ou des derniers lits) est de 0,5 à 2,5 mm, de préférence 1 à 2 mm. Le catalyseur du premier type représente utilement 10 à 40 %, celui du second type 60 à 90 % de la quantité totale, en poids, de catalyseur utilisé dans la seconde étape du procédé.

Ce catalyseur comprend de l'alumine et au moins un métal ou composé de métal du groupe VI A (Mo, W) et/ou VIII (Fe, Ni, Co). De préférence les agents actifs sont sous forme de sulfures, en particulier un mélange de sulfure de molybdène et de sulfure de nickel.

La teneur en métaux des catalyseurs est avantageusement de 3 à 25 % en poids. Par exemple la teneur en molybdène pourra être comprise entre 6 et 16 % et de préférence entre 8 et 12 % et la teneur en nickel entre 1,5 et 5 % et de préférence entre 2 et 4 %.

Le volume poreux du catalyseur sera utilement de 0,7 à 1,2 cm³/g et le volume des pores de diamètre plus large que 0,1 micromètre sera de préférence supérieur à 0,3 cm³/g.

Tous les catalyseurs sur alumine comme support et présentant ces caractéristiques générales seront avantageusement utilisés dans le procédé selon l'invention mais, parmi tous ces catalyseurs, on utilisera de préférence les catalyseurs préparés à partir d'un support d'alumine de structure aciculaire, du type bogues de chataigne, ou oursins, tels qu'ils ont été décrits dans le brevet français n° 2.538.814 et son équivalent US 4,510,042.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé, la seconde étape est mise en oeuvre avec une

succession de lits utilisant 3 catalyseurs différents :

1er lit : 10 à 30 % en poids du total ; particules de 3,6 à 4,5 mm

2eme lit : 10 à 30 % en poids du total ; particules de 2,5 à 3,5 mm

1er + 2ème lit : 20 à 40 % en poids du total

5 3ème lit : le complément à 100 %, soit 60-80 % ; particules 0,7 à 2 mm

La seconde étape du procédé est mise en oeuvre à 350-440° C, de préférence à 380-420° C, et 40-200 bars ; la vitesse spatiale est de préférence 0,2 à 2 vvh et le rapport en volume hydrogène gazeux/charge hydrocarbonée liquide de préférence 300 à 3000.

10 La troisième étape est mise en oeuvre dans les mêmes conditions opératoires générales que celles de la seconde étape. Ainsi le catalyseur est de même nature en ce qui concerne les métaux présents et leur proportions, mais le catalyseur présente très avantageusement une surface spécifique de 150 à 350 m²/g, de préférence 160 à 300 m²/g, et le support une acidité par adsorption d'ammoniac, dans le test précité, supérieure à 30 Joules par gramme, de préférence 32 à 50 Joules par gramme. Le volume poreux du catalyseur est, par exemple, de 0,4 à 1 cm³/g, le volume des pores de diamètre plus large que 0,15 micromètre est de préférence inférieur à 0,1 cm³/g et le volume des pores de diamètre inférieur à 10 nm est de préférence inférieur à 0,2 cm³/g. La taille des particules (diamètre équivalent) peut être, par exemple, de 0,5 à 3 mm. Par diamètre moyen équivalent, on entend le diamètre de la sphère qui aurait le même rapport V/S que la particule considérée dont V est le volume et S la surface extérieure.

20 La figure jointe permet de définir avec plus de précision les caractéristiques du procédé selon l'invention. La charge fraîche est introduite sous pression (1) dans l'unité où, après préchauffage (3), elle est mélangée (4) avec le gaz hydrogène sous pression, mélange de gaz d'appoint (2) et de gaz de recyclage (29). Le chauffage du mélange se poursuit dans des échangeurs et dans un four (5) puis le mélange est injecté par la ligne (6) dans la maturateur (M) via le dispositif de distribution D₀. Le mélange réactionnel sort par la ligne (7) avant de traverser successivement les réacteurs (R1, R2, R3 et R4).

25 Q1, Q'1, Q2, Q3 et Q4 désignent les dispositifs de trempe qui équipent les divers réacteurs. Le fluide de trempe arrive par les lignes (8), (11), (14), (17). Il peut être injecté en ligne ou de préférence en tête des réacteurs (9), (12), (15), (18) juste au-dessus des dispositifs d'homogénéisation et de distribution des fluides (D1, D'1, D2, D3, D4). Les fluides circulent de haut en bas des lits catalytiques et sont transférés d'un réacteur à l'autre par les lignes (10), (13), (16).

30 A la sortie du dernier réacteur, les effluents sont envoyés par la ligne (19) à travers le refroidisseur (20) dans le séparateur chaud (S1) ; la fraction liquide sort par la ligne (21) pour être chargée dans la tour de distillation (D). On recueille des fractions distillées telles que (27a) et (27b) et un résidu (27c). La fraction gazeuse qui sort de (S1) par la ligne (22) est d'abord refroidie en (23) et entre par la ligne (24) dans le séparateur froid (S2) qui sépare une fraction liquide également envoyée par la ligne (25) à la distillation et une fraction gazeuse qui par la ligne (26) est dirigée vers le compresseur (C) puis par la ligne (28) jusqu'à l'étape de purification (P) impliquant un traitement aux amines et éventuellement un lavage au gas oil du gaz hydrogène. Cette étape de purification peut également être placée en amont du compresseur de recyclage. Le gaz hydrogène purifié et reconcentré en hydrogène peut être en partie mélangé au gaz d'appoint par la ligne (29) ou en partie être redistribué vers les divers dispositifs de trempe par la ligne (30).

40 L'étape d'hydroconversion thermique peut être réalisée dans le seul four à des températures très élevées comprises entre 430 et 460° C, pendant un temps de séjour dans le four allant de préférence de 20 secondes à 60 secondes. On réalisera de préférence cette étape de conversion thermique dans un maturateur vertical ; le temps de séjour de la phase liquide dans ce maturateur sera compris par exemple entre 5 et 30 minutes, les températures appliquées seront de préférence inférieures à 440° C, avantageusement entre 400 et 440° C ; le rapport H₂/HC exprimé en m³ de gaz hydrogène TPN par m³ de charge liquide TPN sera utilement compris entre 100 et 800 et de préférence entre 200 et 600 et la pression totale pourra être comprise avantageusement entre 5 et 20 MPa et de préférence entre 12 et 17 MPa. En pratique, les conditions opératoires seront sélectionnées en fonction de la charge à traiter et, très utilement, le seuil de floculation à la sortie du maturateur M sera inférieur à 7,5 et de préférence inférieur à 6 pour éviter les problèmes que pourrait entraîner, en ce qui concerne le lit catalytique, une tendance de la charge à floculer.

50 A la sortie du maturateur, les effluents sont utilement refroidis, de préférence par de l'hydrogène froid, de manière à abaisser leur température au-dessous de 380° C. La température dans le premier réacteur sera de préférence inférieure à 435° C. La vitesse spatiale globale sera comprise de préférence entre 0,8 et 2 h⁻¹.

55 Dans le réacteur R2 contenant également un catalyseur de démétaisation, les températures appliquées resteront inférieures à 440° C et seront de préférence comprises entre 390° C et 430° C ; les vitesses spatiales seront comprises de préférence entre 0,8 et 2 h⁻¹. Dans les réacteurs R3 et R4 contenant des catalyseurs conventionnels d'hydroraffinage, les vitesses spatiales seront également de préférence comprises entre 0,8 et 2 h⁻¹ dans chacun des réacteurs ; Quant aux températures elles resteront utilement comprises entre 370° C et 430° C et de préférence entre 380° C et 420° C. Une des originalités du procédé consiste en effet à opérer dans les deux premiers réacteurs (seconde étape du procédé) à une température moyenne et à une température maximale de 10 à 15° C plus élevées que dans les deux derniers réacteurs R3 et R4 (troisième étape du procédé). Comme Q1, les autres trempes Q'1, Q2, Q3, Q4 seront de préférence réalisées avec du gaz hydrogène froid mais la mise en oeuvre d'un fluide liquide, charge ou fraction issue de la distillation, pourra également être effectuée.

65 Dans les réacteurs R1, R2, R3, R4, la pression appliquée est de préférence liée à celle du maturateur M aux

pertes de charge près. Pour minimiser ces pertes de charge les réacteurs R3 et R4 pourront être avantageusement disposés en parallèle plutôt qu'en série comme représenté dans la figure.

Pour les charges où la teneur en métaux (Ni, V, Fe, Na) et en polluants (C, SiO₂, Al₂O₃) est supérieure à 250 ppm en poids entraînant une durée de cycle des catalyseurs du réacteur R1 inférieure à 6 mois, on pourra installer en parallèle deux réacteurs identiques R1 et R'1 l'un en attente, l'autre en opération et éventuellement deux séries de réacteurs (R1 + R2) et (R'1 + R'2) l'une en attente, l'autre en opération pour que l'unité, dans son ensemble, puisse marcher sans arrêt durant une année.

EXEMPLE 1

Dans une unité pilote disposant d'un maturateur de deux litres et de 4 réacteurs de 7 litres chacun (voir figure annexée) on traite un résidu sous vide Safaniya dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1. Le système fonctionne de façon quasi adiabatique, c'est-à-dire que l'effluent est refroidi à la sortie des divers réacteurs par injection d'une quantité de gaz hydrogène de recyclage voisine de 120 litre/litre. La hauteur de chaque réacteur catalytique est de 5 m. L'opération se déroule à 14,5 MPa de pression totale, mesurée dans le maturateur, et la perte de charge dans l'unité déterminée entre la sortie et l'entrée du compresseur de recyclage se tient aux environs de 0,75 MPa pour les vitesses spatiales et les débits de gaz hydrogène appliqués durant la série d'essais. Une boucle d'échantillonnage à la sortie du maturateur permet de sortir des échantillons ayant subi la seule conversion thermique et de déterminer leur seuil de floculation. Les essais sont réalisés à sévérité élevée dans l'étape thermique de façon à pouvoir comparer rapidement le comportement des divers agencements de catalyseurs. Les conditions de température et de temps de séjour appliquées dans le maturateur et les divers réacteurs sont présentées dans le tableau 3. Les quantités de catalyseur sont les mêmes dans tous les réacteurs. On mesure pour chaque agencement de catalyseurs le temps nécessaire pour multiplier la perte de charge ΔP initiale par un facteur de 2 ainsi que les performances après 200 h de marche et en fin d'essai. La conversion indiquée est la conversion en pourcents poids de la fraction résiduelle 520° C⁺ de la charge. Des chauffages d'appoint permettent de maintenir constantes d'un essai à l'autre les diverses températures. Les caractéristiques des catalyseurs figurent dans le tableau 2.

Les supports des catalyseurs A, B, C et F sont du type aciculaire (US-4,510,042). Les supports des catalyseurs D et E sont du type gamma cubique (non-aciculaire).

Les catalyseurs A, B et C sont identiques, à part la taille des grains ; cette dernière différence entraîne de légères variations dans la répartition des porosités, variations non significatives.

L'examen des résultats montre clairement l'intérêt d'utiliser l'agencement de catalyseurs de l'essai 1, ainsi qu'il est préconisé dans le descriptif de l'invention. Dans tous les autres essais, l'augmentation de perte de charge apparaît bien plus rapidement même dans l'essai 2 où le catalyseur reste un catalyseur de faible acidité ayant peu de propension à accélérer la formation de coke. Les catalyseurs de grande surface sur alumine gamma cubique plus acide et de plus faible granulométrie ont des cycles plus courts. La comparaison des essais 1 et 5 montre la nécessité d'avoir une fonction hydrogénante sur le catalyseur de tête du premier réacteur.

EXEMPLE 2

On traite le résidu atmosphérique BOSCAN dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1. Les conditions opératoires appliquées sont les mêmes que dans le tableau 3, hormis les températures dans le maturateur qui sont égales à 432° C à l'entrée et 418° C à la sortie pour un mérite (S.F.) de l'effluent voisin de 7. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 ; la conversion indiquée est la conversion en pourcents poids de la fraction résiduelle 500° C⁺ de la charge. Ce deuxième exemple illustre de nouveau les avantages que procurent les préconisations de l'invention à savoir un bon échelonnement dans le premier réacteur de catalyseurs de granulométries décroissantes, ayant tous une faible acidité, une surface inférieure à 160 m²/g et une faible propension à former du coke.

EXEMPLE 3

On traite le RSV Safaniyah décrit dans le tableau 1 à des sévérités croissantes de l'étape thermique. Tous les essais sont réalisés à une conversion voisine de 50 % en compensant les baisses de sévérités dans l'étape thermique par une légère augmentation des températures dans les étapes catalytiques ; tous les essais sont réalisés à température constante. Les résultats figurent au tableau 5.

EXEMPLE 4

4a (invention) : on applique au résidu sous vide Safaniya (tableau 1) le traitement de maturation de l'exemple 1. L'effluent passe ensuite dans les réacteurs R1 à R4 renfermant :

R1 : 50 % de catalyseur A suivi de 50 % de catalyseur C

R2 : 100 % de catalyseur C

R3 et R4 : 100 % chacun de catalyseur E.

4b : à titre de comparaison, pour montrer l'influence de la granulométrie, on répète l'essai 4a

identiquement excepté que R1 et R2 renferment chacun 100 % de catalyseur A, R3 et R4 étant les mêmes qu'à l'essai 4a.

4c : de même, on répète l'essai 4a identiquement excepté que R1 et R2 renferment chacun 100 % de catalyseur C, R3 et R4 étant les mêmes qu'à l'essai 4a.

La température moyenne est de 400° C (R1 et R2) et de 385° C (R3 et R4). Le temps de séjour est de 1 heure dans chaque réacteur et le rapport H₂/HC est de 700 l/l dans chaque réacteur.

Les résultats figurent dans le tableau 6.

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES DES CHARGES			
	Résidu sous vide	Résidu atmosphérique	
	SAFANIYA	BOSCAN	
Masse volumique (kg/m ³)	1034	1033	
V (mm ² /s à 100° C)	5100	4285	
V (mm ² /s à 400° C)	2,4	3,2	
S % poids	5,4	5,65	
insolubles n-pentane			
(% poids)	23,1	24,4	
métaux (V-Ni-Fe-Na) ppm	220	1500	
Carbone Conradson (% poids)	20,2	20,3	
Distillat ss/vide (500°C ⁻)			
% poids	0	17	

V = viscosité cinématique.

TABLEAU 2 : CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS

CATALYSEUR	A	B	C	D	E	F
SUPPORT-Nature	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (γ c)	Al ₂ O ₃ (γ c)	Al ₂ O ₃
Structure	aciculaire	aciculaire	aciculaire	non	non	aciculaire
				aciculaire	aciculaire	
acidité (joules/g)	24	23	25	35	41	24
diamètre équivalent						
(cm)	0,42	0,28	0,18	0,125	0,125	0,4
	billes	billes	billes	extrud.	extrud.	billes
CATALYSEUR						
surface (m ² /g)	142	138	147	239	219	157
volume poreux total						
(cm ³ /g)	0,96	0,93	0,93	0,91	0,91	0,98
volume poreux > 1 μ m	0,22	0,18	0,17	0,03	0,03	0,2
volume poreux > 0,1 μ m	0,34	0,33	0,32	0,11	0,08	0,36
volume poreux < 10 nm	0,07	0,09	0,11	0,18	0,13	0,04
MoO ₃ % poids	14,2	14,3	14,3	15	14,8	0
NiO % poids	2,9	3,1	3,0	3,2	3,1	0
densité de lit	0,55	0,57	0,57	0,57	0,56	0,51

0 297 950

TABLEAU 3

HYDROCONVERSION THERMOCATALYTIQUE D'UN RESIDU ATMOSPHERIQUE SAFANIYA
CONDITIONS OPERATOIRES

		MATURATEUR	R1	R2	R3	R4
t séjour (h)		0,33	1	1	1	1
H ₂ /HC (1/1)		550	670	790	810	930
T _{entrée} ° C		437	385	400	380	380
T _{sortie} ° C		426	405	415	390	390
SF (mérite)		7,0				

RESULTATS		ESSAI 1	ESSAI 2	ESSAI 3	ESSAI 4	ESSAI 5
Chargement des réacteurs						
R1		20 % A 30 % B 50 % C	0 % A 0 % B 100 % C	100 % D	100 % E	20 % F 30 % B 50 % C
R2		C	C	D	E	C
R3		E	E	E	E	E
R4		E	E	E	E	E
t → ΔP X 2 (heures) (fin d'essai)		1224	888	624	528	480
Conversion 520°C ⁺ (%)	200 heures	55	52	53	55	56
	fin d'essai	51	48	51	52	50
HDM (%)	200 heures	96,1	97,4	97,9	97,8	93
	fin d'essai	95,3	95,8	94,3	92,9	91
HDS (%)	200 heures	91	92	94	95	89
	fin d'essai	89	89	87	84	86

TABLEAU 4

HYDROCONVERSION THERMOCATALYTIQUE D'UN RESIDU ATMOSPHERIQUE BOSCAN

RESULTATS		ESSAI 1	ESSAI 2	ESSAI 3
Chargement des réacteurs				
R1		20 % A 30 % B 50 % C	100 % C	100 % D
R2		C	C	D
R3		E	E	E
R4		E	E	E
t → ΔP X 2 (heures) (fin d'essai)		864	744	648
Conversion 500°C ⁺ (%)	200 heures	67 %	63 %	69 %
	fin d'essai	66 %	66 %	63 %
HDM (%)	200 heures	97,5	98,0	99,0
	fin d'essai	97,0	96,5	94,0
HDS (%)	200 heures	91,0	92,0	94,0
	fin d'essai	88,5	88,0	89,0

TABLEAU 5

				ESSAI 1 de l'EXEMPLE 1
SF sortie étape thermique		5,5	6,5	7
T moyenne maturateur		424	427	432
T moyenne R1 ° C	R2	403	400	395
	R3	412	410	407
	R4	385	385	385
		385	385	385
t → $\Delta P \times 2$ (heures) (fin d'essai)		6100	2760	1224
Conversion 520°C ⁺ (%)	200 heures	55	54	55
	fin d'essai	53	52	51
HDM (%)	200 heures	98,6	97,2	96,1
	fin d'essai	91,6	93,9	95,3
HDS (%)	200 heures	93	92	91
	fin d'essai	84	87	89

CATALYSEURS		ESSAI 4a A + C + E	ESSAI 4b A + E	ESSAI 4c C + E	5
t → ΔP X 2 (heures) (fin d'essai)		1088	1016	888	10
Conversion 520°C ⁺ (%)	200 heures	53	52	53	15
	fin d'essai	49	48	48	
HDM (%)	200 heures	95,2	94,4	97,4	20
	fin d'essai	94,4	93,6	95,6	
HDS (%)	200 heures	90	89	92	25
	fin d'essai	88	87	89	

30

35

Revendications

1.- Procédé de conversion d'une charge lourde hydrocarbonée, comprenant les étapes successives suivantes :

40

a) dans une première étape, on fait passer un mélange de la charge et d'hydrogène dans une zone de réaction thermique, à une température de 400 à 460° C et sous une pression de 5 à 20 MPa,

b) dans une seconde étape, on fait passer au moins une partie de l'effluent de l'étape (a), avec de l'hydrogène, à travers au moins deux lits successifs distincts de catalyseur, le premier lit étant formé de particules de diamètre moyen équivalent de 2,5 à 6 mm et le second lit de particules de diamètre moyen équivalent de 0,5 à 2,5 mm, ces deux lits de catalyseur renfermant chacun un support d'alumine et au moins un métal ou composé de métal du group VIA et/ou VIII.

45

c) dans une troisième étape, on fait passer l'effluent de l'étape (b), avec de l'hydrogène, à travers au moins un lit de catalyseur renfermant un support d'alumine et au moins un métal ou composé de métal du groupe VI A et/ou VIII.

50

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel les conditions opératoires de la première étape sont mutuellement adaptées pour fournir un effluent hydrocarboné ayant un seuil de floculation au plus égal à 7,5, et de préférence inférieur à 6.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la surface des lits de catalyseur de l'étape (b) est de 100 à 180 m²/g et l'acidité du support des catalyseurs desdits lits est inférieure à 30 Joules par gramme, et la surface du catalyseur de l'étape (c) est de 150 à 350 m²/g et l'acidité du support dudit catalyseur est supérieure à 30 Joules par gramme, lesdites acidités étant déterminées par adsorption d'ammoniac à 0,4 bar et 320° C.

55

4.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la surface des lits de catalyseur de l'étape (b) est de 120 à 160 m²/g et l'acidité du support des catalyseurs desdits lits est de 20 à 28 Joules par gramme, et la surface du catalyseur de l'étape (c) est de 160 à 300 m²/g et l'acidité du support dudit catalyseur de 32 à 50 Joules par gramme, lesdites acidités étant déterminées par adsorption d'ammoniac à 0,4 bar et 320° C.

60

5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le volume poreux du catalyseur de l'étape

65

(b) est de 0,7 à 1,2 cm³/g, celui du catalyseur de l'étape (c) est 0,4 à 1 cm³/g et le volume de pores de diamètre plus large que 0,1 micromètre est supérieur à 0,3 cm³/g pour le catalyseur de l'étape (b) et inférieur à 0,15 cm³/g pour le catalyseur de l'étape (c).

5 6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les particules de catalyseur de l'étape (b) ont un diamètre moyen de 3 à 5 mm pour le premier lit et de 1 à 2 mm pour le dernier lit.

7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on opère à l'étape (b) avec 3 lits successifs de catalyseur, le diamètre moyen équivalent des particules étant de 3,6 à 4,5 mm pour le premier lit, de 2,5 à 3,5 mm pour le second lit et de 0,7 à 2 mm pour le troisième lit.

10 8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la température moyenne de l'étape (b) est supérieure d'au moins 10° C à la température moyenne de l'étape (c).

15

20

25

30

35

40

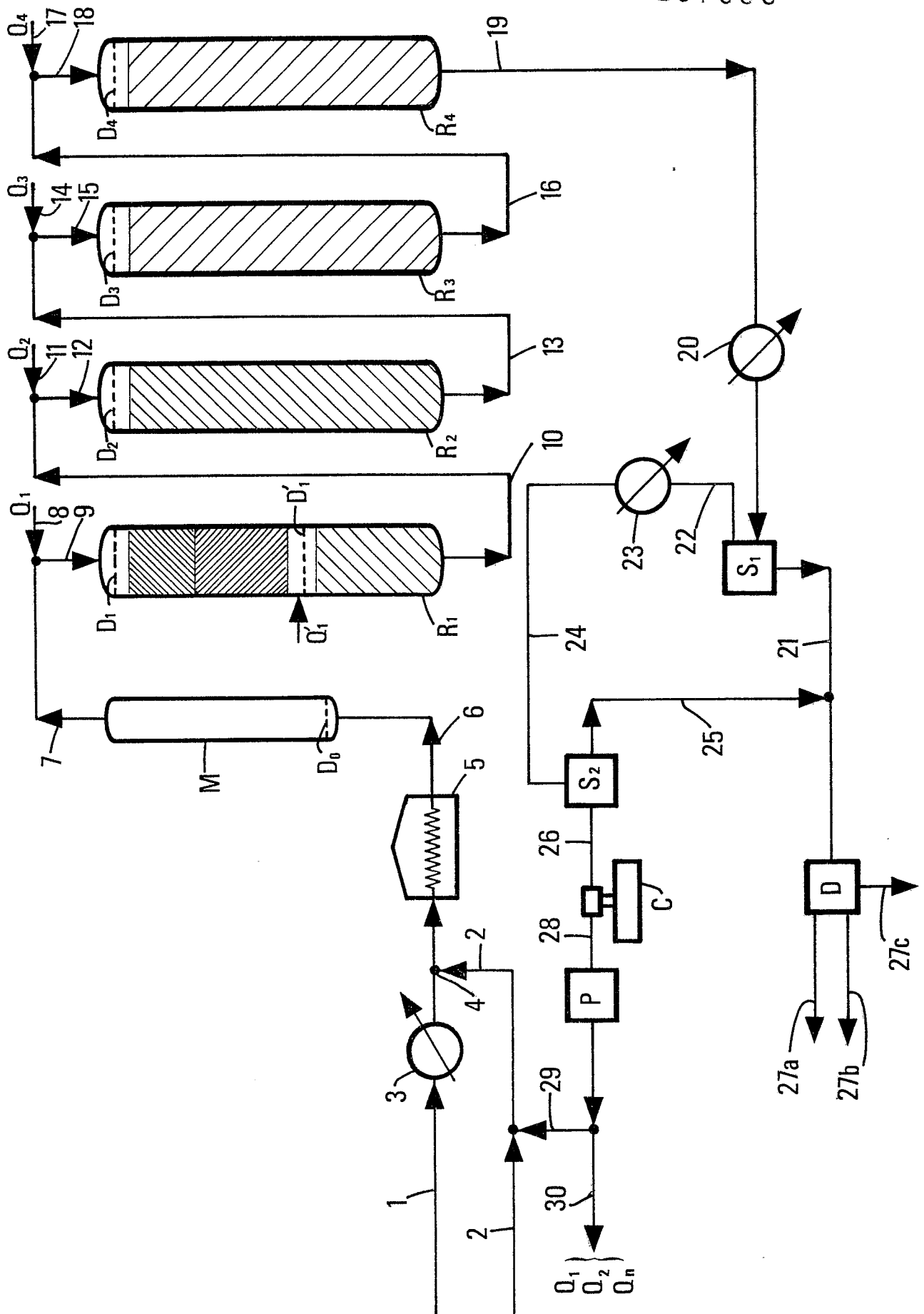
45

50

55

60

65





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 1552

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 113 284 (IFP) * Revendications 1,5; page 12, lignes 3-22; page 13, lignes 1-9 * & US-A-4 510 042 (Cat. D) ---	1,3-5,8	C 10 G 65/12
A	US-A-4 626 340 (GALIASSO et al.) * Revendication 1 * ---	1	
A	US-A-4 016 067 (FISCHER et al.) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 4, 26 juillet 1982, page 146, abrégé no. 26228h, Columbus, Ohio, US; & SU-A-905 268 (B.L. LEBEDEV et al.) 15-02-1982 * Abrégé; en entier * ---		
D,A	US-A-4 552 650 (TOULHOAT et al.) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 10 G
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-08-1988	Examineur DE HERDT O.C.E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			