

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88403153.5**

⑤① Int. Cl.4: **C 10 G 11/18**

㉔ Date de dépôt: **12.12.88**

③① Priorité: **30.12.87 FR 8718375**

④③ Date de publication de la demande:
05.07.89 Bulletin 89/27

⑥④ Etats contractants désignés:
BE DE ES GB GR IT LU NL

⑦① Demandeur: **Société Anonyme dite: COMPAGNIE DE RAFFINAGE ET DE DISTRIBUTION TOTAL FRANCE**
84, rue de Villiers
F-92300 Levallois Perret (FR)

⑦② Inventeur: **Mauleon, Jean-Louis**
22, Avenue de l'Abreuvoir
F-78160 Marly le Roi (FR)

Sigaud, Jean-Bernard
18, Boulevard de la République
F-92430 Vaucresson (FR)

Courcelle, Jean-Claude
Hameau de la Payennière
F-76290 Montivilliers (FR)

⑦④ Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al**
Cabinet BROT et JOLLY 83, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé et dispositif de conversion d'hydrocarbures en lit fluidisé.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de conversion d'hydrocarbures pétroliers, en présence de particules de catalyseur en phase fluidisée, dans une zone réactionnelle tubulaire à flux essentiellement ascendant ou descendant, ce procédé comprenant au moins une étape de vapocraquage d'au moins une coupe d'hydrocarbures légers, et une étape de craquage catalytique d'au moins une coupe d'hydrocarbures lourds.

Le vapocraquage est réalisé par mise en contact, dans un lit fluidisé des particules de catalyseur, desdits hydrocarbures légers et d'une quantité de vapeur d'eau égale au moins à 20 % en poids, la température résultante étant comprise entre 650 et 850°C.

Le craquage catalytique des hydrocarbures lourds est réalisé par injection dans la suspension de catalyseur des effluents de la partie amont de la zone réactionnelle, de façon telle que la température de mélange soit comprise entre 500 et 650°C, puis soit ramenée à une température comprise entre 475 et 550°C.

Description

PROCÉDE ET DISPOSITIF DE CONVERSION D'HYDROCARBURES ET LIT FLUIDISE.

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de conversion permettant, dans une même zone réactionnelle, le craquage catalytique à partir de charges lourdes d'hydrocarbures et la production simultanée d'oléfines, en particulier d'oléfines comprenant de 2 à 4 atomes de carbone, par vapocraquage doux de charges d'hydrocarbures légers.

On sait que les procédés de craquage d'hydrocarbures sont utilisés de façon courante par les industries pétrolières et parapétrolières ; ils consistent à scinder, par élévation de la température, des molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites. Il existe deux types de craquage, le craquage thermique et le craquage catalytique, qui mettent en jeu soit la seule influence de la température, soit les sites actifs d'un catalyseur.

Dans une unité classique de vapocraquage, c'est-à-dire de craquage thermique à la vapeur d'eau, la charge d'hydrocarbures est chauffée progressivement dans un four tubulaire, et la réaction de thermocraquage, qui est une réaction globalement endothermique, a lieu principalement dans la partie des tubes recevant le maximum de flux de chaleur. La température de ces tubes est déterminée par la nature des hydrocarbures à craquer (ce sont généralement soit de l'éthane ou des gaz de pétrole liquéfié ou GPL, soit des essences, soit des naphthas, soit enfin parfois des gazoles). Quelle que soit la nature de la charge, cette température est toujours très élevée et supérieure à 700°C ; elle est toutefois limitée à un maximum de l'ordre de 850°C par les conditions de mise en oeuvre du procédé et par la complexité de fonctionnement des fours qui utilisent une énergie annexe de chauffage.

Dans une unité de craquage catalytique en lit fluidisé de type classique (en anglais Fluid Catalytic Cracking, ou encore procédé FCC), la charge d'hydrocarbures, généralement composée de gazoles ou de charges plus lourdes telles que des résidus de distillation, est mise en contact avec un catalyseur de craquage, qui est maintenu en suspension dans les vapeurs de la charge. Après que l'on ait atteint par craquage la gamme de poids moléculaires désirée, avec abaissement correspondant des poids d'ébullition, le catalyseur est séparé des produits obtenus, strippé, régénéré par combustion du coke formé, puis remis en contact avec la charge à craquer. Cette réaction de craquage catalytique se déroule dans une gamme de température généralement comprise entre 450 et 550°C. Elle est mise en oeuvre de façon à ce que l'unité de craquage soit en équilibre thermique sans utiliser d'énergie annexe au chauffage. Autrement dit, l'alimentation en catalyseur chaud régénéré par combustion du coke déposé au cours de la réaction doit être telle qu'elle puisse répondre aux diverses exigences thermiques de la section réactionnelle, à savoir, en particulier :

- le préchauffage de la charge liquide,
- la vaporisation de cette charge,

- l'apport de calories exigé par les réactions impliquées, lesquelles sont globalement endothermiques.

Les procédés de vapocraquage et de craquage catalytique permettent donc de traiter des charges d'hydrocarbures de natures différentes dans des conditions réactionnelles non moins différentes.

La présente invention a pour objet un procédé et un dispositif permettant de réaliser, dans une même zone réactionnelle, en phase fluidisée diluée, de type essentiellement ascendant ou descendant, d'une part, une réaction de craquage thermique à la vapeur d'eau de charges d'hydrocarbures légers, pouvant inclure des gaz légers saturés ou des coupes allant des essences jusqu'aux gazoles, et, d'autre part, une réaction de craquage catalytique de charges lourdes d'hydrocarbures, dont une partie substantielle de la gamme d'ébullition se situe au-delà de 500°C.

On sait, que le craquage catalytique de charges lourdes (voir le brevet européen n° 208.609, appartenant à la Demanderesse) requiert des températures supérieures ou égales à la température de vaporisation des hydrocarbures, afin de permettre une réaction ultérieure en phase gazeuse. Lorsque cette température de vaporisation est notablement supérieure à celle requise par la réaction de craquage proprement dite, il est possible, après un temps de contact contrôlé, de ramener la température de la suspension de grains de catalyseur et d'hydrocarbures à un niveau plus adapté à la réaction de craquage catalytique, par introduction, dans cette suspension, de fluides dont la température d'ébullition est plus basse, tels que des huiles légères de recyclage ou LCO (de l'anglais "Light Cycle Oil") et des huiles lourdes de recyclage ou HCO (de l'anglais "Heavy Cycle Oil").

On sait également que, du fait de leur teneur en composés tels que les asphaltènes, les résines ou les polyaromatiques, ces charges lourdes ont tendance à fournir, dans les conditions de la réaction, des quantités substantielles de coke, qui sont parfois bien supérieures à celles requises pour la satisfaction du bilan thermique de l'unité.

La présente invention vise à utiliser cette particularité des charges lourdes à produire du coke, non seulement pour apporter au catalyseur, lors de la combustion du coke, l'énergie nécessaire à la vaporisation de la charge lourde, mais également pour apporter au catalyseur une énergie supplémentaire et créer ainsi, dans la partie amont de la zone réactionnelle, les conditions requises pour réaliser un vapocraquage doux d'hydrocarbures plus légers, comprenant en particulier l'éthane, le propane, le butane, les essences légères, les naphthas et les gazoles.

La présente invention a donc pour objet un procédé de conversion d'hydrocarbures pétroliers, en présence de particules de catalyseur en phase fluidisée, dans une zone réactionnelle tubulaire à flux essentiellement ascendant ou descendant, ce pro-

cédé comprenant au moins une étape de vapocraquage d'au moins une coupe d'hydrocarbures légers, dans la partie amont de la zone réactionnelle, et une étape de craquage catalytique d'au moins une coupe d'hydrocarbures lourds, dans la partie aval de ladite zone réactionnelle, une étape de séparation balistique des particules de catalyseur usé, une étape de régénération de ce catalyseur dans au moins une zone de combustion du coke déposé sur ces particules et une étape de recyclage des particules régénérées à l'alimentation de la zone réactionnelle, ce procédé étant caractérisé en ce que :

- la vapocraquage est réalisé par mise en contact, dans un lit fluidisé des particules de catalyseur, desdits hydrocarbures légers et d'une quantité de vapeur d'eau égale au moins à 20 % en poids et de préférence comprise entre 30 et 50 % en poids de la quantité d'hydrocarbures légers, la température résultant de ladite mise en contact étant comprise entre 650 et 850°C et, de préférence entre 700 et 800°C ;

- le craquage catalytique des hydrocarbures lourds est réalisé par injection dans la suspension de catalyseur des effluents provenant de la partie amont de la zone réactionnelle de façon telle que la température de mélange soit d'abord supérieure à la température de vaporisation de la charge et comprise entre 500 et 650°C, puis soit ramenée à une température comprise entre 475 et 550°C par pulvérisation, immédiatement en aval de l'injection de la charge lourde, d'une coupe d'hydrocarbures entièrement vaporisable dans les conditions de sortie de la zone réactionnelle.

Les hydrocarbures légers destinés au vapocraquage pourront être introduits dans la zone réactionnelle à l'aide d'une ou de plusieurs lignes d'injection, suivant la nature des hydrocarbures à vapocraquer. En particulier, selon un mode particulièrement avantageux de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, les diverses coupes d'hydrocarbures susceptibles d'être injectées, seront introduites l'une après l'autre d'amont en aval dans ladite zone réactionnelle par ordre croissant de leur température d'ébullition, la coupe la plus légère étant introduite dans la zone la plus chaude. Par exemple, il sera possible d'introduire de l'éthane dans la partie la plus en amont de réacteur, c'est-à-dire dans la zone d'injection où le catalyseur régénéré est le plus chaud, et d'introduire de l'essence dans la zone située immédiatement en aval, dont la température sera inférieure, du fait de la mise en contact du catalyseur et de l'éthane, mais restera néanmoins suffisante pour le craquage thermique de l'essence. Il sera de même possible d'introduire par la suite et selon le même principe des coupes de naphthas, puis de gazoles.

Ainsi, la zone de vapocraquage pourra être subdivisée en autant de zones, fonctionnant à sévérité décroissante, que de coupes d'hydrocarbures légers saturés destinées au vapocraquage.

La quantité de vapeur d'eau injectée dans la partie amont de la zone réactionnelle est ici importante par rapport aux conditions habituelles de craquage en lit fluidisé. Elle demeure cependant notablement infé-

rieure aux valeurs pratiquées dans le procédé de vapocraquage conventionnel, notamment du fait que le procédé ici décrit s'accomode sans problème de la formation éventuelle d'une certaine quantité de coke. En effet, la quantité de vapeur d'eau sera habituellement comprise entre 20 et 60 % et, de préférence, entre 30 et 50 % en poids, par rapport à la quantité d'hydrocarbures à convertir par vapocraquage. Il en résulte que le maintien en phase fluidisée aux températures souhaitées pour le vapocraquage nécessite un apport de calories d'autant plus important qu'est injectée dans la zone réactionnelle une plus grande quantité de vapeur d'eau destinée à éviter ou à tout le moins à minimiser la polymérisation des oléfines et des dioléfinés. Cet apport de calories pourra être obtenu, conformément à la présente invention, par craquage catalytique d'une charge lourde d'hydrocarbures de la partie aval de la zone réactionnelle.

Les difficultés technologiques liées, en partie, à la métallurgie de l'appareillage et, en partie, aux problèmes de stabilité du catalyseur aux températures requises par la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, entraînement, de préférence, l'utilisation d'un dispositif de régénération du catalyseur fonctionnant avec deux chambres distinctes de combustion, permettant ainsi de fournir les quantités requises de particules catalytiques à la température élevée adéquate (voir à cet effet le brevet européen N° 184 517 déposé par la Demanderesse).

Un premier avantage du procédé selon l'invention est lié au fait que la réaction de vapocraquage, dans la partie amont du réacteur, requiert des quantités importantes de calories dues, pour l'essentiel, à la très forte endothermicité de cette réaction (5 à 10 fois plus élevée que celle de la réaction de craquage catalytique). Cette absorption importante de calories, dans la partie amont du réacteur, agit comme un puits thermique, qui se traduit, comme dans tous les unités de craquage catalytique par un débit accru de la circulation de catalyseur. Il en résulte que la réaction de craquage catalytique sera réalisée avec un rapport quantité de catalyseur sur quantité de charge à craquer (généralement appelé "rapport C/O") beaucoup plus élevé que selon l'art antérieur (voir à cet effet le brevet européen n° 208.609), avec pour conséquence une amélioration notable du rendement en essences et en gazole par rapport à la quantité de charge lourde à craquer. En particulier, ce rapport C/O pourra avantageusement être compris entre 4 et 12 dans la partie aval de la zone réactionnelle.

Un second avantage du procédé selon l'invention réside dans le fait qu'il permet de convertir en éthylène, propylène et butènes, des coupes légères de faible valorisation, telles que l'éthane ou certaines coupes essences, et ce dans des conditions de sélectivité supérieures au vapocraquage conventionnel. Par exemple, selon un mode particulièrement avantageux de mise en oeuvre de l'invention, l'unité de craquage comprendra un dispositif de fractionnement des effluents réactionnels permettant de fractionner sélectivement et de façon connue en soi les hydrocarbures précités ainsi que les gaz

légers et les hydrocarbures à deux, trois ou quatre atomes de carbone. Il sera en particulier possible de séparer l'éthane des autres effluents gazeux et de le recycler, éventuellement en combinaison avec des coupes provenant d'autres unités, dans la partie la plus chaude de la zone réactionnelle, c'est-à-dire en amont de l'injection d'essences ou de gazoles, là où le catalyseur régénéré et chaud est introduit.

Selon cette configuration, le vapocraquage doux sera réalisé dans la partie amont du réacteur en au moins deux zones de sévérité décroissante, par injection en présence de vapeur d'eau d'au moins deux coupes distinctes : une coupe contenant principalement de l'éthane, mais aussi éventuellement du propane et du butane, puis une coupe contenant des essences légères, puis éventuellement des naphas ou des gazoles.

Selon un mode particulièrement avantageux de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, la production de propylène pourra en outre être notablement augmentée par une réutilisation judicieuse des hydrocarbures à deux atomes de carbone produits pendant la réaction. Il suffira, à cet effet, d'utiliser le mélange d'éthane de d'éthylène en provenance de la zone de fractionnement, de type connu en soi, et d'envoyer ce mélange dans un réacteur de trimérisation ou d'oligomérisation de l'éthylène, par exemple du type décrit par l'art antérieur (se référer à cet effet aux brevets européens 12 685, 24 971, 215 609 ou au brevet américain 4 605 807), pour récupérer, après fractionnement des effluents :

- d'une part, l'éthane n'ayant pas réagi, qui sera recyclé à l'entrée de la partie amont de la zone réactionnelle, conformément à la présente invention.
- d'autre part, des essences légères résultant de ladite oligomérisation, qui pourront pour leur part, être éventuellement recyclées avec d'autres essences dans la zone de vapocraquage fonctionnant à plus basse sévérité, en vue d'augmenter la production de propylène et de butènes, si tel est le but recherché.

Un avantage supplémentaire découlant de la présente invention réside dans le fait que l'hydrogène nécessairement produit par le vapocraquage dans la partie amont du réacteur est susceptible de réagir dans les conditions réactionnelles de la partie aval du réacteur et, donc, d'améliorer le rendement des effluents de l'unité de conversion en produits les mieux valorisés.

Les coupes d'hydrocarbures à vapocraquer utilisables selon la présente invention comprennent donc des gaz légers saturés, tels que l'éthane, le propane ou les butanes, ou des hydrocarbures plus lourds, saturés ou non, tels que les essences légères, les naphas ou les gazoles, voire certaines coupes à point d'ébullition plus élevé mais fortement paraffiniques, telles que les paraffines ou gatsch. Ces coupes d'hydrocarbures peuvent provenir soit de différentes unités de la raffinerie, telles que les unités de distillation atmosphérique, de viscoréduction, d'hydrocraquage, de fabrication d'huiles ou d'oligomérisation des oléfines, soit des effluents de l'unité de conversion elle-même.

La charge principale injectée en aval de la zone de

vapocraquage doux pourra être une charge type d'une unité de craquage catalytique, mais avec la possibilité, par rapport aux précédés connus, d'utiliser également des charges plus lourdes.

On peut citer, par exemple, comme charges susceptibles d'être traitées selon la présente invention, les gazoles sous vide et les huiles hydrocarbonées plus lourdes, telles que des pétroles bruts, éventuellement étêtés, ainsi que les résidus de distillation atmosphérique ou de distillation sous vide. Ces charges peuvent, le cas échéant, avoir reçu un traitement préalable, tel que, par exemple, un hydrotraitement. Elles pourront, en particulier, contenir des fractions riches en asphaltènes et présentant une teneur en carbone Conradson égale ou supérieure à 10 %. Ces charges peuvent être diluées ou non par des coupes plus légères conventionnelles, peuvent inclure des coupes d'hydrocarbures ayant déjà subi une opération de craquage et qui sont recyclées, telles que des gazoles de craquage, des L.C.O. ou des H.C.O. Enfin, ces charges peuvent être préchauffées dans un domaine de température généralement compris entre 100 et 400°C.

Toutes ces charges d'hydrocarbures à haut point d'ébullition pourront aisément être vaporisées en procédant à une pulvérisation appropriée dans la zone réactionnelle, du fait de la présence d'une quantité élevée de catalyseur à haute température provenant de la partie amont de la zone réactionnelle. Les composés les plus lourds et, en particulier, les asphaltènes contenus dans la charge seront alors susceptibles de subir un craquage thermique instantané et très sélectif, donnant lieu à la formation de produits plus légers susceptibles d'être craqués catalytiquement dans la zone réactionnelle située en aval.

A cet effet, l'injection des hydrocarbures dans la partie aval de la zone réactionnelle est pratiquée à l'aide de pulvérisateurs performants, tels que des pulvérisateurs à tuyère de type venturi, de façon à donner aux gouttelettes de liquide le plus petit diamètre possible, généralement inférieur à 100 microns et, de préférence, à 50 microns. Cette finesse de pulvérisation permet, en effet, aux gouttelettes formées d'être vaporisées de façon quasi-instantanée, lors de leur mise en contact avec le flux de catalyseur à haute température.

La température de mélange de la charge avec les particules de catalyseur pourra être aussi élevée que nécessaire pour obtenir une complète vaporisation de tous les constituants de la charge, tout en restant indépendante de la température finale de craquage catalytique de la zone située plus en aval, grâce à l'injection, en aval de la charge principale résiduelle, d'une autre coupe d'hydrocarbures, telles qu'une coupe liquide de HCO ou de LCO, cette dernière coupe étant injectée à une température et en quantité telles que la température régnant dans le reste de la zone réactionnelle puisse être ajustée, de façon à ce que le craquage catalytique soit réalisé dans des conditions optimales. Dans ce but, le dispositif comprendra des moyens pour réguler le débit d'alimentation en recycle de façon telle que la température finale de réaction soit maintenue égale

à une valeur de consigne adaptée à la charge à craquer, aux conditions de craquage et au type de marche recherché (par exemple, marche essence : température finale 500-530°C, ou marche gazole : température finale 480-510°C). La température de mélange de la charge à craquer vaporisée et du catalyseur peut ainsi être maintenue supérieure au point de rosée de la charge, tout en adaptant la température de craquage à la sélectivité désirée pour les effluents de craquage.

La présente invention a donc également pour objet un dispositif de conversion en phase catalytique fluidisée de coupes pétrolières, ce dispositif comprenant une zone réactionnelle de mise en contact à haute température de coupes pétrolières avec des particules de catalyseur dans un réacteur de type tubulaire à flux essentiellement ascendant ou descendant, des moyens de séparation balistique desdites particules et des coupes craquées, des moyens de strippage des particules de catalyseur, des moyens de régénération de celles-ci par combustion du coke déposé sur ces particules, et des moyens de recyclage des particules régénérées à l'alimentation dudit réacteur, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comporte des moyens d'injection d'au moins une coupe d'hydrocarbures légers tels que des gaz légers saturés, des essences ou des gazoles dans la partie amont du réacteur tubulaire en présence de vapeur d'eau en une quantité égale au moins à 20 % en poids et, de préférence, comprise entre 30 et 50 % en poids par rapport à la quantité d'hydrocarbures, de façon telle que le mélange résultant soit maintenu à une température comprise entre 650 et 850°C dans un lit fluidisé dilué, et en ce qu'il comporte dans la partie aval du réacteur tubulaire des premiers moyens de pulvérisation d'au moins une coupe d'hydrocarbures plus lourds dans des conditions telles que la température de mélange soit supérieure à la température de vaporisation desdits hydrocarbures et comprise entre 500 et 650°C, ainsi que des seconds moyens de pulvérisation disposés immédiatement en aval de la zone d'injection desdits hydrocarbures plus lourds en vue d'injecter une coupe d'hydrocarbures entièrement vaporisable dans les conditions de sortie de la zone réactionnelle.

Cette température des effluents de conversion sera en particulier maintenue constante entre 475 et 550°C par pulvérisation, en aval de la zone d'injection de la charge lourde, d'une quantité déterminée de LCO ou de HCO. Cette pulvérisation, de même que celle de la charge lourde à craquer catalytiquement, sera réalisée à l'aide d'injecteurs de type connu en soi, permettent d'obtenir, à la sortie du ou des injecteurs, des gouttelettes dont au moins 80 % ont un diamètre inférieur à 100 microns.

Il va de soit que de nombreuses variantes du procédé selon l'invention peuvent être mises en oeuvre et que, par conséquent, le rapport entre le débit de charge d'hydrocarbures lourds introduit dans la partie aval et le débit d'hydrocarbures plus légers (en particulier éthane et essence) introduit dans la partie amont peut varier dans des proportions notables, par exemple dans un rapport compris entre 0,20 et 1,50 en poids.

On peut utiliser, pour mettre en oeuvre le procédé conforme à la présente invention, toutes les classes de catalyseurs ayant des capacités de craquage catalytique. Une catégorie particulièrement avantageuse est celle est catalyseurs ayant des structures poreuses dans lesquelles des molécules peuvent être mises en contact avec des sites actifs se trouvant dans les pores ; dans cette classe, on trouve notamment les silicates ou les aluminosilicates. En particulier, des catalyseurs contenant de la zéolithe sont disponibles dans le commerce avec des supports contenant une diversité d'oxydes métalliques et de combinaisons desdites oxydes, notamment de la silice, de l'alumine, de la magnésie, des oxydes de titane, de baryum, et des mélanges de ces substances, ainsi que des mélanges desdits oxydes avec des argiles, pontées ou non. La composition de catalyseur peut naturellement contenir un ou plusieurs agents favorisant l'une ou l'autre étape du procédé. Le catalyseur pourra donc, en particulier, contenir des agents favorisant la combustion du coke lors de la régénération.

La présente invention va être décrite ci-après plus en détails, en référence à la figure unique figurant en annexe, qui illustre l'application de l'invention à un ensemble de conversion en lit fluidisé, à colonne ascendante ou "riser" et à deux chambres de combustion, convenant en particulier à la régénération complète d'un catalyseur susceptible d'être porté à haute température.

Le dispositif de conversion en phase fluidisée ascendante représenté sur cette figure comprend essentiellement une colonne 1, dite élévateur de charge, ou riser. Celui-ci est alimenté à sa base par la ligne 2 en grains de particules de catalyseur régénéré, en quantité régulée par une vanne 3. Les particules régénérées sont fluidisées par injection de vapeur ou de gaz arrivant par la ligne 4 à la base du riser, à l'aide d'un diffuseur 5.

Des gaz saturés légers comprenant en particulier de l'éthane sont alors introduits dans la colonne à l'aide du diffuseur 7 alimenté par la ligne 6 avec un complément de vapeur apporté par la ligne 10. La température supérieure à 750°C, et, de préférence, à 800°C, qui règne dans cette partie de la chambre, permet donc le craquage thermique à la vapeur de ces gaz légers saturés. En aval de cette première zone de vapocraquage, une coupe d'essence ou de gazole, injectée par un diffuseur 8 alimenté par la ligne 9, peut à son tour être craquée à un niveau de température plus faible, de l'ordre de 150 à 750°C. Un complément de vapeur peut en outre être apporté par la ligne 10'.

La charge d'hydrocarbures plus lourds que les gazoles est alors introduite dans le réacteur à l'aide d'un ou plusieurs injecteurs 11 alimentés par la ligne 12, en quantité telle que la température qui règne dans cette partie de la colonne 1 soit supérieure ou égale à la température de vaporisation de ladite charge. Il convient alors de ramener la température de mélange à une valeur plus propice au craquage catalytique, c'est-à-dire de l'ordre de 475 à 550°C, par pulvérisation d'hydrocarbures tels que des diluants légers (LCO) ou lourds (HCO), à l'aide de la ligne 13 qui alimente le ou les injecteurs 14.

La colonne 1 débouche à son sommet dans une enceinte 15, qui lui est par exemple concentrique et dans laquelle s'effectuent, d'une part, la séparation de la charge craquée et, d'autre part, le strippage des particules usées. Le système balistique de séparation, cyclonique ou non, est logé dans l'enceinte 15 et les hydrocarbures effluents sont évacués par une ligne d'évacuation 16, prévue au sommet de l'enceinte 15, tandis que les particules catalytiques usées redescendent vers la base de l'enceinte 15 où une ligne 17 alimente en gaz de strippage (généralement de la vapeur d'eau) des diffuseurs 18 disposés régulièrement à la base de cette enceinte 15. Les particules ainsi strippées sont évacuées vers le régénérateur, par l'intermédiaire d'un conduit 19, sur lequel est prévue une vanne de régulation 20.

Le régénérateur représenté sur cette figure comporte ici une première zone 21 de combustion, en présence d'oxygène, du coke déposé sur les particules de catalyseur. Le coke est ainsi principalement brûlé à l'aide d'air, injecté à la barre du régénérateur par une ligne 22, qui alimente le diffuseur 23. Le gaz de combustion est séparé des grains de catalyseur dans le cyclone 24, d'où le gaz de combustion est évacué par une ligne 25, tandis que les particules catalytiques partiellement régénérées sont transférées au second étage 26 par le conduit central 27, alimenté en air par la ligne 28. La base de l'étage 26 peut être également alimentée en air par le diffuseur 29, alimenté par la ligne 30. Les grains de ce catalyseur régénéré sont évacués latéralement dans une enceinte tampon 31 et recyclés par le conduit 2 à l'alimentation de l'élévateur 1. Les gaz de combustion évacués à la partie supérieure de la chambre 26 sont traités dans un cyclone 32, qui est ici externe à la chambre et à partir de la base duquel les particules, du catalyseur sont retournées par le conduit 33 dans la chambre 26, tandis que les gaz de combustion sont évacués par la ligne 34.

Par ailleurs, les effluents de la réaction quittant la zone de strippage par la ligne 16 sont envoyés dans un dispositif de fractionnement schématiquement représenté en 35, permettant de séparer :

- par la ligne 36, les gaz légers ou gaz secs, (composés en particulier d'hydrogène, de méthane, d'éthane, d'éthylène, d'hydrocarbures en C_3 à C_5 de NH_3 et d' H_2S), lesquels peuvent être ensuite traités dans un autre dispositif 37 de fractionnement, permettant, de façon connue en soi, de séparer l'éthane et l'éthyle par la ligne 38 et les hydrocarbures en C_3 à C_5 qui sortent par la ligne 39 ;
- par la ligne 40, la coupe essence, dont l'intervalle d'ébullition s'étend généralement de la coupe C_5 jusque vers $160-220^\circ C$;
- par la ligne 41, la coupe gazole, souvent appelée aussi LCO, dont l'intervalle d'ébullition s'étend généralement depuis $160-220^\circ C$ (début de coupe) jusque vers $320-380^\circ C$ (fin de coupe) ;
- par la ligne 42, la coupe diluant lourd, souvent appelée aussi HCO, moins bien valorisée (base de fuel à faible viscosité) et dont l'intervalle d'ébullition est généralement compris entre $320-380^\circ C$ (début de coupe) et $480-500^\circ C$ (fin de coupe) ;

- et, enfin, par la ligne 43, une coupe de résidu de distillation, qui contient les produits les plus lourds et les plus difficiles à craquer et des quantités plus ou moins importantes de fines de catalyseurs ; ce résidu, qui a un point d'ébullition généralement supérieur à $400^\circ C$ (mais qui peut également inclure tout le résidu de distillation de point d'ébullition supérieur à $320-380^\circ C$), est généralement appelé "slurry catalytique".

Selon un mode particulièrement avantageux de mise en oeuvre de la présente invention, l'éthane et l'éthylène provenant de la ligne 38 sont introduits dans un réacteur d'oligomérisation 44. Un dispositif de fractionnement 45 permet ensuite d'évacuer par la ligne 46 l'éthane et l'éthylène n'ayant pas réagi, tandis que les essences légères oléfiniques (dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 30 et $100^\circ C$) sont extraites par la ligne 47. La ligne 46 permet alors de renvoyer l'éthane ainsi récupéré dans la partie amont du réacteur par la ligne 6, tandis que les essences légères peuvent être soit valorisées en tant que telles, soit vapocraquées par recycle dans la ligne 9, en vue, par exemple, de maximiser la production du propylène.

Enfin, une partie du HCO, issu de la zone de fractionnement 35 est ici recyclée par la ligne 42 vers la ligne 13 pour réguler la température de réaction en aval de la colonne 1. Cette régulation se fait à l'aide d'une vanne 48, dont le débit est par exemple réglé en fonction de la température mesurée à l'aide d'une sonde située de préférence à la sortie du réacteur.

De même, des vannes 49 et 50 permettent de réguler les quantités d'hydrocarbures légers introduites par les lignes 9 et 6 dans la partie amont de la zone réactionnelle, en fonction de la température mesurée dans cette partie, de façon à ce que cette température, comprise entre 650 et $850^\circ C$, permette d'y assurer le vapocraquage, conformément à la présente invention.

EXEMPLE

Les essais qui vont suivre ont été réalisés dans une même unité en phase fluidisée ascendante, possédant deux zones de régénération du type représenté sur la figure 1, à partir d'une coupe d'essence (coupe straight-run) et d'une charge A qui est ici un résidu de distillation atmosphérique d'un brut de type SHENGLI.

Ces charges présentent les caractéristiques suivantes:

| | | ESSENCE | CHARGE | Zone amont du riser : | |
|--|-----------|---------|--------|---------------------------|---|
| | | | A | | |
| - Densité (à 15°C) | | 0,- | 0,955 | <u>Injection d'éthane</u> | |
| - % en volume distillé | à 50°C : | 675 | - | 5 | - Température de catalyseur régénéré (°C) : 800 |
| | à 70°C : | 70 | - | | - Débit de catalyseur régénéré (t/h) : 720 |
| | à 100°C : | 99 | - | 10 | - Débit de vapeur à 320°C (t/h) : 40 |
| - % en poids distillé | à 450°C : | - | 20 | | - Débit d'éthane (t/h) : 5 |
| | à 550°C : | - | 45 | 15 | - Température de mélange (°C) : 785 |
| | à 650°C : | - | 70 | | <u>Injection d'essence</u> |
| - Paraffines/ Naph- tènes/Aro- matiques (‰ en pds) | 77/17/6 | - | | 20 | - Débit de vapeur à 320°C (t/h) : 1 |
| - H ₂ (‰ en pds) | 15,4- | 12,1 | | 25 | - Débit d'essence à 150°C (t/h) : 20 |
| - S (‰ en pds) | - | 1,0 | | 30 | - Température de mélange (°C) : 725 |
| - N total (‰ en pds) | - | 0,6 | | | <u>Zone aval du riser :</u> |
| - C (‰ en pds) | - | 8,1 | | | <u>Injection de charge</u> |
| - Ni + V (ppm) | - | 40 | | 35 | - Débit de vapeur à 320°C (t/h) : 2,5 |
| On utilise un catalyseur commercial comprenant des zéolites ultra-stabilisées et une matrice propre à craquer les molécules d'hydrocarbures les plus lourds. Les conditions de cet essai, dans lequel on injecte successivement de l'éthane et de l'essence dans la partie amont de la zone réactionnelle, puis successivement la charge A et une quantité déterminée de HCO dans la partie aval, sont les suivantes : | | | | 40 | - Débit de charge A à 380°C (t/h) : 100 |
| | | | | | - Température de mélange (°C) : 575 |
| | | | | 45 | <u>Injection de recycle de HCO</u> |
| | | | | 50 | - Débit de HCO à 200°C (t/h) : 25 |
| | | | | | - Débit de vapeur à 320°C (t/h) : 0,5 |
| | | | | 55 | - Température de mélange (°C) : 530 |
| | | | | | - Température en fin de réaction (°C) : 525 |
| | | | | 60 | |
| | | | | 65 | Après récupération des effluents de la réaction de conversion, on analyse la nature de ces derniers. Les résultats d'analyse (en ‰ en poids par rapport à la quantité totale d'hydrocarbures à convertir, |
| | | | | | |

c'est-à-dire par rapport à l'éthane, l'essence et au résidu de distillation atmosphérique) démontrent à eux seuls les avantages de la présente invention par rapport aux procédés de type conventionnel. Ces résultats sont les suivants :

| % en poids | | |
|------------------------------------|---|------|
| H ₂ S + NH ₃ | : | 0,7 |
| H ₂ | : | 0,4 |
| C ₁ | : | 2,8 |
| C ₂ | : | 3,1 |
| C ₂ | : | 6,8 |
| (oléfiniques) | | |
| C ₃ | : | 1,0 |
| C ₃ | : | 6,1 |
| (oléfiniques) | | |
| C ₄ | : | 2,6 |
| C ₄ | : | 6,6 |
| (oléfiniques) | | |
| Coupe | : | 39,3 |
| (C5-220° C) | | |
| Coupe | : | 18,5 |
| (220-360° C) | | |
| Coupe (360+) | : | 4,4 |
| Coke | : | 7,7 |

Revendications

1- Procédé de conversion d'hydrocarbures pétroliers, en présence de particules de catalyseur en phase fluidisée, dans une zone réactionnelle tubulaire à flux essentiellement ascendant ou descendant, ce procédé comprenant au moins une étape de vapocraquage d'au moins une coupe d'hydrocarbures légers, dans la partie amont de la zone réactionnelle et une étape de craquage catalytique d'au moins une coupe d'hydrocarbures lourds, dans la partie aval de ladite zone réactionnelle, une étape de séparation balistique des particules de catalyseur usé, une étape de régénération de ce catalyseur dans au moins une zone de combustion du coke déposé sur ces particules et une étape de recyclage des particules régénérées à l'alimentation de la zone réactionnelle, ce procédé étant caractérisé en ce que :

- le vapocraquage est réalisé par mise en contact, dans un lit fluidisé des particules de catalyseur, desdits hydrocarbures légers et d'une quantité de vapeur d'eau égale au moins à 20 % en poids et, de préférence, comprise entre 30 et 50 % en poids de la quantité d'hydrocarbures légers, la température résultant de ladite mise en contact étant comprise entre 650 et 850° C et, de préférence, entre 700 et 800° C ;

- le craquage catalytique des hydrocarbures lourds est réalisé par injection dans la suspen-

sion de catalyseur des effluents provenant de la partie amont de la zone réactionnelle, de façon telle que la température de mélange soit d'abord supérieure à la température de vaporisation de la charge et comprise entre 500 et 650° C, puis soit ramenée à une température comprise entre 475 et 550° C, par pulvérisation, immédiatement en aval de l'injection de la charge lourde, d'une coupe d'hydrocarbures entièrement vaporisable dans les conditions de sortie de la zone réactionnelle.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les coupes d'hydrocarbures légers, à vapocraquer comprennent des gaz légers saturés, des essences, des naphthas et/ou des gazoles.

3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits hydrocarbures légers sont injectés en au moins deux zones d'amont en aval de ladite zone réactionnelle, par ordre croissant de leur température d'ébullition, la coupe la plus légère étant introduite dans la zone la plus chaude.

4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les coupes d'hydrocarbures lourds à craquer catalytiquement comprennent des charges de type résidu de distillation atmosphérique ou sous vide, dont au moins 20 % en poids possèdent une température d'ébullition supérieure à 550° C.

5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les hydrocarbures pulvérisés immédiatement en aval de l'injection de la charge lourde sont composés en majeure partie de recycles de HCO ou de LCO issus du fractionnement par distillation des effluents issus de la zone réactionnelle.

6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les hydrocarbures injectés dans la partie aval de la zone réactionnelle sont pulvérisés sous forme de gouttelettes dont au moins 80 % ont un diamètre inférieur à 100 microns.

7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les particules de catalyseur sont régénérées par combustion du coke déposé sur celles-ci, dans deux chambres distinctes de combustion possédant chacune leurs propres moyens d'évacuation des effluents gazeux.

8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le rapport de la quantité de catalyseur sur la quantité de charge à craquer est compris entre 4,0 et 12,0 dans la partie aval du réacteur.

9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'éthylène issu du fractionnement des effluents de la réaction est envoyé dans un réacteur d'oligomérisation dont les effluents sont recyclés dans la partie amont du réacteur.

10- Dispositif de conversion en phase catalytique fluidisée de coupes pétrolières, ce dispositif comprenant une zone réactionnelle de mise en contact à haute température de coupes

pétrolières avec des particules de catalyseur dans un réacteur (1) de type tubulaire à flux essentiellement ascendant ou descendant, des moyens de séparation balistique desdites particules et des coupes craquées, des moyens (18) de strippage des particules de catalyseur, des moyens (21, 26) de régénération de celles-ci par combustion du coke déposé sur ces particules, et des moyens (2) de recyclage des particules régénérées à l'alimentation dudit réacteur, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (7, 8) d'injection d'au moins une coupe d'hydrocarbures légers tels que des gaz légers saturés, des essences ou des gazoles dans la partie amont du réacteur tubulaire en présence de vapeur d'eau en une quantité égale au moins à 20 % en poids et, de préférence, comprise entre 30 et 50 % en poids par rapport à la quantité d'hydrocarbures, de façon telle que le mélange résultant soit maintenu à une température comprise entre 650 et 850°C dans un lit fluidisé dilué, et en ce qu'il comporte dans la partie aval du réacteur tubulaire des premiers moyens (11) de pulvérisation d'au moins une coupe d'hydrocarbures plus lourds dans des conditions telles que la température de mélange soit supérieure à la température de vaporisation desdits hydrocarbures et comprise entre 500 et 650°C, ainsi que

des seconds moyens (14) de pulvérisation disposés immédiatement en aval de la zone d'injection desdits hydrocarbures plus lourds, en vue d'injecter une coupe d'hydrocarbures entièrement vaporisable dans les conditions de sortie de la zone réactionnelle.

11- Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdits premiers moyens d'injection (11) sont tels que lesdits hydrocarbures lourds sont pulvérisés à l'état liquide sous forme de gouttelettes dont au moins 80 % ont un diamètre inférieur à 100 microns.

12- Dispositif selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'il comporte dans la partie amont de la zone réactionnelle, des moyens (7, 8) pour y injecter successivement de l'éthane, puis des essences.

13- Dispositif selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que lesdits seconds moyens d'injection (14) sont alimentés en LCO ou en HCO et en ce qu'ils comportent des moyens (48) de contrôle de leur débit d'alimentation asservis à des moyens de mesure de la température régnant à la sortie de la zone réactionnelle, en vue de maintenir cette température sensiblement constante entre 475 et 550°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

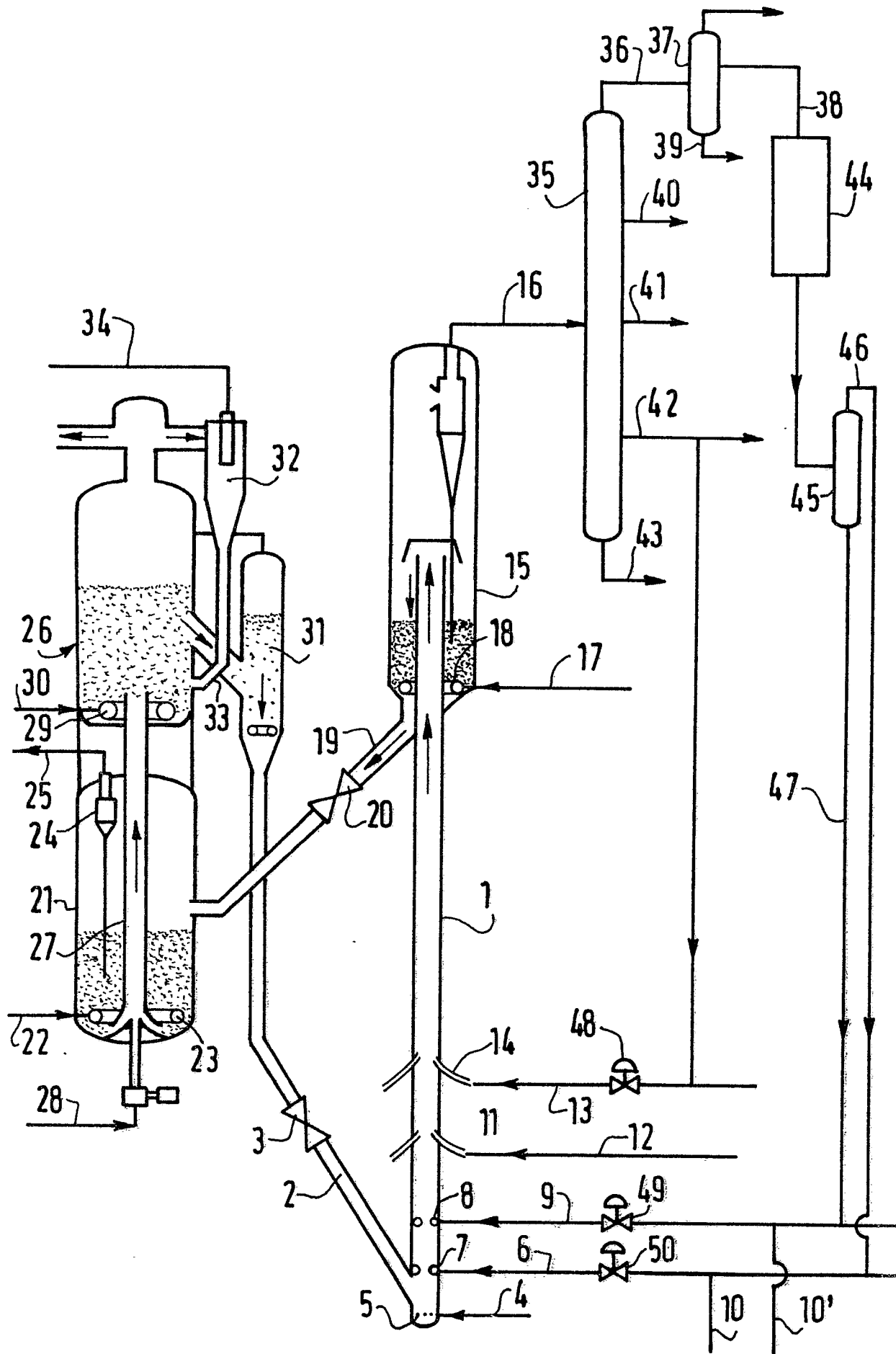
45

50

55

60

65





EP 88 40 3153

| 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) |
| D,A | EP-A-0 208 609 (CIE DE RAFFINAGE ET DE DISTRIBUTION TOTAL FRANCE) * Figures; revendications * --- | 1-13 | C 10 G 11/18 |
| A | EP-A-0 171 460 (ASHLAND OIL) * Figure 8; revendications * --- | 1-13 | |
| A | EP-A-4 422 925 (WILLIAMS et al.) * Résumé; figure; revendication 1 * --- | 1-13 | |
| A | US-A-4 432 863 (MYERS et al.) * Figures 2,3; revendications * ----- | 1-13 | |
| 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 20-01-1989 | Examineur MICHIELS P. |
| 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 | | | |