



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93400164.5**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10G 45/32, C10G 45/00,
C10G 65/06**

㉔ Date de dépôt : **25.01.93**

③① Priorité : **28.01.92 FR 9200992**

④③ Date de publication de la demande :
04.08.93 Bulletin 93/31

⑥④ Etats contractants désignés :
BE DE ES GB IT NL PT SE

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

⑦② Inventeur : **Cosyns, Jean
4, avenue des Ursulines
F-78300 Poissy (FR)
Inventeur : Sarrazin, Patrick
5, Allée des Glycines
F-92500 Rueil Malmaison (FR)
Inventeur : Boitiaux, Jean-Paul
4, avenue des Ursulines
F-78300 Poissy (FR)
Inventeur : Cameron, Charles
118, rue d'Assas
F-75006 Paris (FR)**

⑤④ **Procédé d'hydrogénation sélective, notamment des dioléfines dans les essences de vapocraquage, avec un catalyseur sous forme de lits mis en oeuvre successivement.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'hydrogénation, notamment d'hydrogénation sélective des dioléfines dans les essences issues du vapocraquage ou d'autres procédés de craquage, dans lequel le catalyseur est réparti en plusieurs lits.
Elle est caractérisée en ce que les différents lits de catalyseur ne sont pas mis en oeuvre en même temps mais successivement, et selon un ordre déterminé.

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénation et plus particulièrement un procédé d'hydrogénation sélective des dioléfines dans les coupes hydrocarbures liquides comme par exemple les essences de vapocraquage. Ces essences contiennent en effet des composés générateurs de gommages que sont les dioléfines en mélange avec des composés oléfiniques et des composés aromatiques. Pour valoriser ces composés oléfiniques et ces composés aromatiques, il est nécessaire d'hydrogéner sélectivement les dioléfines.

De tels traitements sont généralement effectués sur des catalyseurs métalliques déposés sur support amorphe ou cristallin. Les métaux utilisés sont les métaux du groupe VIII et parmi ceux-ci, on peut noter le nickel et le palladium.

Le caractère très instable de ces essences de pyrolyse en rend le traitement peu aisé car parallèlement à l'hydrogénation se produit sur le catalyseur une réaction de polymérisation qui provoque un colmatage et une désactivation du catalyseur. Pour compenser cette perte d'activité, on augmente progressivement la température opératoire mais cette façon de procéder augmente encore la vitesse à laquelle les dépôts polymériques se font. En conséquence, il est nécessaire de stopper périodiquement l'opération afin de procéder à un brûlage du catalyseur pour retrouver son activité initiale. Cet arrêt représente une perte réelle de production et la combustion doit être conduite très précisément pour éviter la dégradation irréversible des propriétés du catalyseur. Toute amélioration du procédé qui permettra d'augmenter la durée de cycle, c'est-à-dire la période entre deux combustions augmentera sensiblement la qualité de celui-ci.

La mise en oeuvre de l'opération d'hydrogénation elle-même implique un système d'extraction de calories car l'exothermicité est telle que le catalyseur serait endommagé par les températures trop élevées qui régneraient à la sortie du lit de catalyseur. Cette extraction des calories peut se faire par échange avec un fluide caloporteur dans un réacteur-échangeur, le catalyseur étant maintenu dans les tubes et le fluide caloporteur étant débité du côté calandre. Une telle mise en oeuvre, dite isotherme est compliquée et oblige à utiliser des réacteurs très onéreux.

On préfère généralement utiliser des réacteurs chambres et le contrôle de l'exothermicité de la réaction est réalisé par recyclage important de produit hydrogéné en tête de lit. Une amélioration consiste à séparer le catalyseur en deux lits et refroidir l'effluent du premier lit par un liquide de trempe constitué par du produit hydrogéné froid.

Néanmoins, une telle mise en oeuvre n'est pas entièrement satisfaisante car l'ensemble du catalyseur est soumis à la polymérisation, ce qui provoque dans beaucoup de cas un arrêt prématuré de l'installation pour perte de charge excessive à l'entrée de la section.

L'objet de l'invention est donc de prolonger la durée de fonctionnement de la charge utile de catalyseur en mettant en service progressivement l'ensemble de la charge de catalyseur au lieu de la mettre en oeuvre en totalité dès le démarrage. Il a été en effet trouvé de façon surprenante qu'il valait mieux mettre en oeuvre la quantité minimale de catalyseur plutôt que d'avoir un excès substantiel en début de fonctionnement comme cela se pratique couramment dans le but de compenser la désactivation de la première partie du lit.

Le procédé, objet de l'invention consiste donc à répartir le catalyseur en plusieurs lits et de préférence dans le même réacteur, mais de mettre ces lits en service successivement, en ajoutant un lit de catalyseur neuf en tête dès que le besoin s'en fait sentir, c'est-à-dire quand la performance de la masse de catalyseur en opération est insuffisante pour donner un produit aux spécifications.

Plus précisément, l'invention est un procédé d'hydrogénation de charge hydrocarbonée par contact avec p catalytiques $n_1 \dots n_i \dots n_p$, lesdits lits étant séparés et contenant le même catalyseur, procédé caractérisé en ce que la charge est introduite dans le lit n_p et le produit résultant p_p extrait, que, lorsque le produit p_p n'atteint pas la qualité demandée, l'introduction de la charge dans le lit n_p est stoppée, et que, simultanément la charge est introduite dans le lit n_{p-1} , le produit obtenu p_{p-1} étant introduit dans le lit n_p , et que ensuite, de façon générale, lorsque le produit p_p atteint le seuil minimum de performance, l'introduction de la charge dans le lit n_i est stoppée, dans le même temps la charge est introduite dans le lit n_{i-1} , le produit obtenu p_{i-1} étant introduit dans le lit n_i , et ainsi de suite jusqu'à ce que i ait pris toutes les valeurs entières jusqu'à 1.

L'invention sera mieux comprise en se référant à la description des figures 1 et 2.

La figure 1 représente le procédé appliqué avec plusieurs réacteurs séparés, la figure 2 dans un seul réacteur.

Antérieurement à l'invention, la technique connue consistait à utiliser une entière masse M de catalyseur pour obtenir un produit p_p présentant les spécifications requises, ce pour une durée de cycle D (ou durée de fonctionnement).

Lorsque le produit p_p présentait des spécifications inférieures à celles requises (c'est-à-dire que le produit p_p atteint le seuil minimum S de performance), on arrêtaient le réacteur et régénérail le catalyseur.

Selon l'invention, la masse M de catalyseur ou une quantité inférieure à cette masse est fractionnée

en p lits (n_1, n_i, n_p) répartis dans 1 ou plusieurs réacteurs et contenant chacun au moins la quantité minimale de catalyseur nécessaire à l'obtention des spécifications requises. Chaque fois que le produit p_p n'atteint plus la qualité demandée, l'alimentation de la charge est déplacée vers le lit n_{i-1} , situé en amont du lit n_i , de façon à ce que la charge à traiter traverse successivement le lit n_{i-1} de catalyseur neuf, puis le produit, issu de ce lit

5

traverse le lit de catalyseur usé n_i , le produit obtenu p_i traversant le lit de catalyseur usé n_{i+1} etc... jusqu'à ce que le lit n_p soit traversé, le produit p_p étant alors obtenu.

Plus précisément, en se référant aux figures 1 et 2 dans lesquelles $p = 4$, lorsque p_4 atteint son seuil

10

S , la vanne 40 est fermée (de préférence progressivement), arrêtant ainsi l'introduction de charge dans n_4 et dans le même temps, la vanne 30 est ouverte de façon à alimenter le lit n_3 avec la charge par la canalisation 3.

15

Le produit p_3 , obtenu après passage de la charge sur n_3 , passe sur le lit n_4 (en aval). Il ressort p_4 du lit n_4 . Lorsqu'on détecte (par mesure d'une spécification et comparaison avec la spécification demandée pour la qualité) que p_4 ne présente plus la qualité demandée, on procède de la même façon que précédemment, en formant la vanne 30 tandis que simultanément on ouvre la vanne 20 pour alimenter le lit n_2 par la canalisation 2. Le produit p_2 issu de ce lit passe ensuite sur le lit n_3 , le produit p_3 issu de n_3 passe sur le lit n_4 et le produit final p_4 est extrait.

Et ainsi de suite jusqu'au dernier lit n_1 qui est alimenté par une canalisation 1 munie d'une vanne 10.

20

L'hydrogène nécessaire à la réaction est amené par exemple au moyen des canalisations 41, 31, 21, 11 mises successivement en service sur les lits en réaction.

On a représenté 4 lits pour illustrer l'invention, on conçoit qu'elle s'applique à p lits.

25

Lorsque le dernier lit, n_1 est mis en service et que le produit p_p obtenu présente une qualité inférieure à celle demandée, on peut alors, de façon avantageuse, augmenter progressivement la température de la masse totale de catalyseur de façon à obtenir à nouveau et maintenir la qualité demandée sur p_p , ceci jusqu'à la désactivation complète du catalyseur.

L'utilisation d'un seul réacteur est particulièrement avantageuse au niveau des coûts, mais le réacteur ne peut fonctionner qu'avec un écoulement descendant, le lit n_p devant être le plus bas et le lit n_1 le plus haut.

La demanderesse a ainsi pu constater que de façon surprenante (montrée par les exemples), par rapport

30

à un procédé d'hydrogénation avec un lit unique d'une masse M de catalyseur, on obtient pour une même masse M de catalyseur totale (somme de tous les lits n_1 à n_p) des durées de cycle notablement plus importantes (gain de 57 % selon l'exemple).

L'exploitant peut également préférer utiliser des quantités de catalyseur moins importantes (masse totale

35

inférieure à M pour des durées de cycle comparables.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 (comparaison)

40

On dispose d'une unité de test de catalyseur comportant 4 réacteurs pouvant fonctionner en série, l'effluent du premier étant transféré dans le second puis dans le troisième puis dans le quatrième.

Ces réacteurs modélisant chaque lit sont constitués par un tube en acier de 3 cm de diamètre. Chacun de ces réacteurs peut être chauffé par un four électrique qui permet de maintenir la température désirée dans chacun des lits.

45

On peut utiliser l'ensemble des réacteurs comme décrit ci-dessus, c'est-à-dire N°1, N°2, N°3, N°4 mais un dispositif permet également d'utiliser le réacteur 4 seulement ou bien 3 et 4 en série, ou bien 2, 3 et 4 en série.

On dispose 400 cm³ de catalyseur LD 265 de la Société Procatalyse contenant 0,3 % de palladium supporté sur alumine dans les 4 réacteurs disposés en série à raison de 100 cm³ par réacteur.

50

On réduit ce catalyseur par de l'hydrogène débité pendant 6 heures à 150 °C à raison de 40 l/h.

On mesure alors l'activité hydrogénante de ces 400 cm³ de catalyseur vis-à-vis des dioléfinés contenues dans une essence de vapocraquage ayant les caractéristiques suivantes :

- Intervalle de distillation : 39-181 °C
- Densité : 0,834
- Soufre : 150 ppm
- Diènes : 16 % Poids
- Oléfinés : 4 % Poids
- Aromatiques : 68 % Poids

55

- Paraffines : 12 % Poids

Les conditions de test sont les suivantes :

- Pression : 30 bar

- Température : 80 °C initialement

5 - Débit d'hydrocarbure : 500 cm³/h

- Débit d'hydrogène : 100 l/h

10 Les performances sont mesurées par la variation de l'indice d'anhydride maléique (MAV) entre l'entrée du premier réacteur et la sortie du quatrième. La température est fixée à 80 °C dans l'ensemble des réacteurs en début de fonctionnement puis régulièrement augmentée jusqu'à 120 °C pour rétablir la conversion lorsque celle-ci diminue. La charge donne une MAV de 106, les MAV des produits sont données en fonction du temps ainsi que la température de fonctionnement dans le tableau 1.

	Temps de marche en heures	Température	MAV sortie
15	50	80	<2
	100	80	<2
	200	80	<2
20	500	80	2,2
	750	80	2,3
	820	80	2,8
	950	80	3,8
25	1160	95	<2
	1300	95	4
	1400	110	<2
30	1540	110	5
	1600	120	<2
	1800	120	8
35	Tableau 1		

On peut voir sur ce tableau que l'arrangement en quatre lits successivement traversés permet de maintenir le produit en sortie de section réactionnelle à une MAV inférieure à 3 pendant environ 1500 heures.

40 **EXEMPLE 2 (selon l'invention)**

On utilise maintenant l'installation de test selon sa deuxième possibilité. On charge donc les quatre réacteurs avec les mêmes quantités du même catalyseur et on active l'ensemble de la même façon que ci-dessus puis l'on mesure les performances en fonction du temps de la même façon que ci-dessus.

45 Cependant, on ne met en oeuvre les réacteurs que successivement dans l'ordre suivant :

- Réacteur 4,

- Réacteur 3 + réacteur 4,

- Réacteur 2 + réacteur 3 + réacteur 4,

50 - Réacteur 1 + réacteur 2 + réacteur 3 + réacteur 4.

Un nouveau réacteur est mis en service lorsque l'ensemble en opération ne permet plus d'obtenir une MAV inférieure à 3 en sortie pour une température de 80 °C. Ensuite, la température des quatre réacteurs est progressivement augmentée pour rétablir la performance.

Les MAV des produits sont données ainsi que l'agencement des réacteurs et la température de fonctionnement en fonction du temps dans le tableau 2.

55

EP 0 554 151 A1

	Temps de marche en heure	Arrangement	Température	MAV sortie
5	50	4	80	<2
	100	4	80	<2
	200	4	80	2,4
	500	4	80	2,8
10	600	4	80	3,8
	700	3,4	80	<2
	800	3,4	80	<2
	1000	3,4	80	2,5
15	1200	3,4	80	3,2
	1300	2,3,4	80	<2
	1400	2,3,4	80	<2
	1600	2,3,4	80	2,7
20	1800	2,3,4	80	3
	1900	1,2,3,4	80	<2
	2000	1,2,3,4	80	<2
	2200	1,2,3,4	80	2,5
25	2400	1,2,3,4	80	3,8
	2800	1,2,3,4	90	<2
	2950	1,2,3,4	90	3,7
	3000	1,2,3,4	95	<2
30	3280	1,2,3,4	95	2,6
	3300	1,2,3,4	100	<2
	3480	1,2,3,4	100	3
	3500	1,2,3,4	115	<2
35	2590	1,2,3,4	115	3,7
	3600	1,2,3,4	120	<2
Tableau 2				

On voit que la mise en oeuvre progressive de la même quantité de catalyseur que dans l'exemple 1 permet une durée de fonctionnement satisfaisante bien supérieure.

EXEMPLE 3 (Comparatif)

On dispose 400 cm³ de catalyseur LD 241 de la Société Procatalyse contenant 10 % de nickel supporté sur alumine dans les 4 réacteurs disposés en série à raison de 100 cm³ par réacteur.
 On réduit ce catalyseur par de l'hydrogène débité pendant 15 heures à 400 °C à raison de 40 l/h.
 On mesure alors l'activité du catalyseur dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.
 Les MAV des produits sont données en fonction du temps ainsi que la température de fonctionnement dans le tableau 3.

5

10

15

20

25

Temps de marche en heures	Température	MAV sortie
40	80	<2
70	80	<2
100	80	2
400	80	4,2
420	95	<2
470	95	2,7
500	95	3,2
520	110	<2
540	110	<2
600	110	3,1
620	120	<2
640	120	<2
650	120	2,5
670	120	2,9
700	120	3,2
Tableau 3		

30

On peut voir sur ce tableau que l'arrangement en quatre lits successivement traversés permet de maintenir le produit en sortie de section réactionnelle à une MAV inférieure à 3 pendant environ 700 heures.

EXEMPLE 4 (selon l'invention)

35

On utilise maintenant le même catalyseur LD 241 mais selon l'arrangement de l'exemple 2.

Le tableau 4 présente la MAV des produits ainsi que l'arrangement des réacteurs et la température de fonctionnement en fonction du temps.

On voit que la mise en oeuvre progressive de la même quantité de catalyseur que dans l'exemple 3 permet une durée de fonctionnement satisfaisante bien supérieure.

40

45

50

55

EP 0 554 151 A1

	Temps de marche en heures	Arrangement	Température	MAV sortie
5	40	4	80	<2
	80	4	80	<2
	100	4	80	2
	300	4	80	4
10	320	3,4	80	<2
	340	3,4	80	<2
	370	3,4	80	2,8
	400	3,4	80	3,4
15	420	2,3,4	80	<2
	450	2,3,4	80	<2
	480	2,3,4	80	2,1
	500	2,3,4	80	2,9
20	520	1,2,3,4	80	<2
	560	1,2,3,4	80	<2
	600	1,2,3,4	80	2,4
	640	1,2,3,4	80	3,4
25	650	1,2,3,4	95	<2
	680	1,2,3,4	95	<2
	700	1,2,3,4	95	2,5
	740	1,2,3,4	95	3,4
30	760	1,2,3,4	110	<2
	800	1,2,3,4	110	<2
	860	1,2,3,4	110	3,2
	880	1,2,3,4	110	<2
35	900	1,2,3,4	110	<2
	930	1,2,3,4	120	2,9
	950	1,2,3,4	120	<2
	990	1,2,3,4	120	<2
40	1020	1,2,3,4	120	2,5
	1100	1,2,3,4	120	2,9
Tableau 4				

Revendications

55

1 - Procédé d'hydrogénation de charge hydrocarbonée par contact avec p lits catalytiques $n_1 \dots n_i \dots n_p$, lesdits lits étant séparés et contenant le même catalyseur, procédé caractérisé en ce que la charge est introduite dans le lit n_p et le produit final résultant p_p est extrait, que, lorsque le produit p_p n'atteint plus la qualité deman-

dée, l'introduction de la charge dans le lit n_p est stoppée, et que, simultanément la charge est introduite dans le lit n_{p-1} , le produit obtenu p_{p-1} étant introduit dans le lit n_p , et que, ensuite de façon générale, lorsque le produit final p_p n'atteint plus la qualité demandée, l'introduction de la charge dans le lit n_i est stoppée, dans le même temps la charge est introduite dans le lit n_{i-1} , le produit obtenu p_{i-1} étant introduit dans le lit n_i , et ainsi de suite

5 jusqu'à ce que i ait pris toutes les valeurs entières 1 de 1 à p .

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que au moins 2 lits catalytiques sont agencés successivement et séparément l'un au-dessus de l'autre, le lit n_p étant le plus bas et le lit n_1 le plus haut et la charge circulant en écoulement descendant à travers le(s) lit(s).

3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que tous les lits catalytiques sont agencés successivement et séparément dans un même réacteur, la charge étant au départ introduite sur le lit catalytique le plus bas (n_p) et circulant en écoulement descendant, le produit résultant étant extrait dans la partie basse du réacteur, et que, lorsque ledit produit présente un seuil minimum de performance, le lit supérieur de catalyseur neuf est mis en service en stoppant l'introduction de charge au-dessus du lit précédent utilisé et en introduisant la charge au-dessus du lit de catalyseur neuf, la charge s'écoulant alors vers le bas du réacteur en traversant les lits catalytiques en service.

4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge hydrocarbonée contient des dioléfines.

5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge est constituée, par des essences issues de vaprocraquage ou d'autres procédés de craquage.

6 - Procédé selon l'un des revendications précédentes, caractérisé en ce que, la charge ayant été introduite dans le dernier lit n_1 , et le produit p_p final ne présentant plus la qualité demandée, la température de la masse totale est progressivement augmentée pour obtenir à nouveau et maintenir la qualité du produit final p_p demandée, ceci jusqu'à désactivation complète du catalyseur.

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

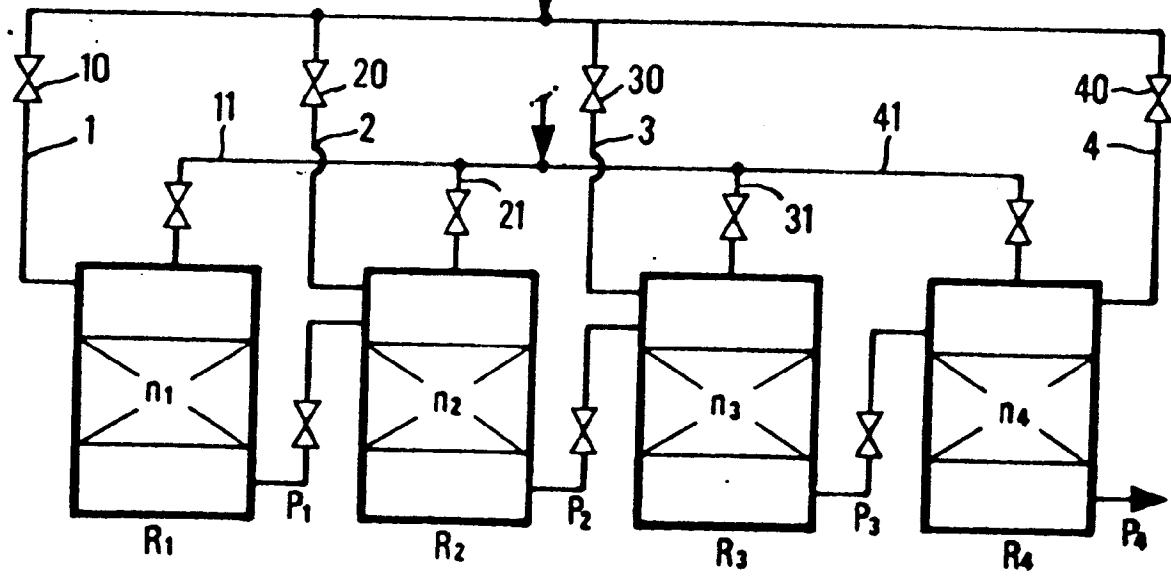
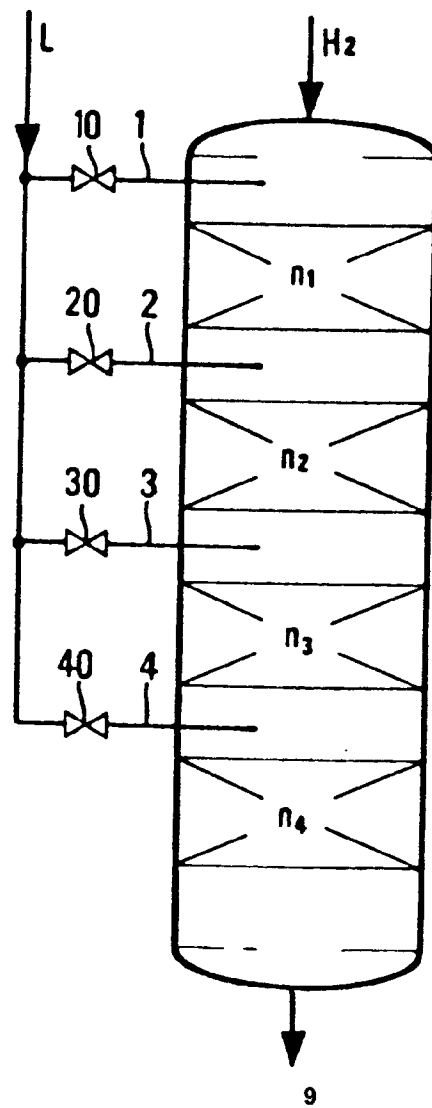


FIG.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0164

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.5)
A	FR-A-1 306 238 (SHELL) ---		C10G45/32
A	EP-A-0 026 508 (SHELL) ---		C10G45/00
A	US-A-3 926 784 (GULF) -----		C10G65/06
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C10G B01J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07 AVRIL 1993	Examineur MICHIELS P.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)