



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 663 434 A1**

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: **94403062.6**

⑤¹ Int. Cl.⁶: **C10G 11/05, C10G 11/18**

②② Date de dépôt: 30.12.94

③ Priorité: 18.01.94 FR 9400472

④⁴³ Date de publication de la demande:
19.07.95 Bulletin 95/29

84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE

71 Demandeur: **TOTAL RAFFINAGE
DISTRIBUTION S.A.**
Tour Total,
24 cours Michelet
F-92800 Puteaux (FR)

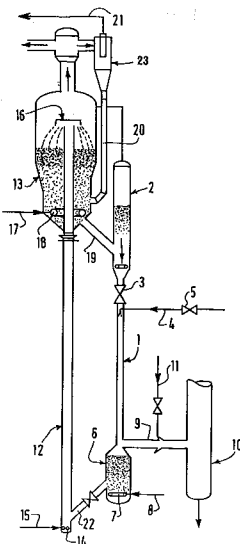
⑦ Inventeur: **Bourgogne, Michel**

25, rue Léonard de Vinci
F-76620 Le Havre (FR)
Inventeur: **Patureaux, Thierry**
10, Rue des Frênes,
Fontaine la Mallet
F-76290 Montivilliers (FR)
Inventeur: **Boisdron, Nathalie**
67, rue Félix Faure
F-76620 Le Havre (FR)

74 Mandataire: **Jolly, Jean-Pierre et al**
Cabinet Jolly
54, rue de Clichy
F-75009 Paris (FR)

54 Procédé de craquage catalytique en lit fluidisé d'une charge d'hydrocarbures, notamment d'une charge à forte teneur en composés azotés basiques.

(57) Dans ce procédé la charge et le catalyseur circulent de haut en bas et à co-courant dans la zone tubulaire et l'on utilise un catalyseur qui, à l'état d'équilibre, à 150 °C, sous une pression de 5 mbars, adsorbe une quantité de pyridine inférieure à 250 micromoles/g et, de préférence, inférieure à 50 micromoles/g, et dont la rétention de pyridine, après chauffage à 350 °C sous vide, n'excède pas 20 %, et de préférence 10 %, de la quantité adsorbée à 150 °C.



EP 0 663 434 A1

La présente invention concerne un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé d'une charge d'hydrocarbures, notamment d'une charge à forte teneur en composés azotés basiques.

On sait que, dans l'industrie pétrolière, le craquage catalytique des charges hydrocarbonées a progressivement remplacé, depuis plus de cinquante ans, le craquage thermique. Les lits fixes de catalyseur initialement utilisés ont été rapidement remplacés par des lits mobiles et, notamment, par des lits fluidisés, pour conduire aux procédés maintenant connus sous l'appellation de craquage catalytique en lit fluidisé (en anglais, Fluid Catalytic Cracking, ou encore procédé FCC).

Dans ces procédés, le craquage de la charge est réalisé à une température de l'ordre de 500 ° C, à une pression voisine de la pression atmosphérique, en l'absence d'hydrogène. Au cours du craquage, le catalyseur se recouvre de coke et d'hydrocarbures lourds, et l'on procède à sa régénération en continu, à l'extérieur du réacteur de craquage. La chaleur résultant de la combustion du coke et des traces d'hydrocarbures restantes en présence d'air ou d'oxygène sert à amener à la température désirée les particules de catalyseur, qui sont recyclées au réacteur.

Les catalyseurs peuvent être de types variés et l'on pourra se référer sur ce point, par exemple, à EP-A-0 206 871.

Ces procédés FCC conduisent à des essences pour automobiles de qualité bien supérieure à celles obtenues par craquage thermique, et avec des rendements beaucoup plus élevés.

Ces procédés sont habituellement mis en oeuvre avec un flux ascendant de particules de catalyseur, mais il en résulte un certain nombre d'inconvénients, dûs au fait que les gaz présents ont tendance à s'élever, alors que les particules de catalyseur, du fait de leur masse, résistent au mouvement ascendant. Il en résulte que le rapport C/O du débit C de catalyseur au débit O de charge à traiter est généralement compris entre 3 et 7, dans les réacteurs actuels, et habituellement voisin de 5.

Plus précisément, dans un réacteur à flux ascendant, les particules de catalyseur ont tendance à redescendre et ce sont la charge à craquer, vaporisée, et le gaz d'entraînement (en anglais, "lift gas") qui soutiennent et entraînent le lit de catalyseur. Il n'est donc pas possible d'accroître librement le débit C du catalyseur, sans risquer de freiner abusivement la montée des particules de catalyseur. Bien évidemment, un tel problème ne se pose pas avec un réacteur à flux descendant.

Ces limitations des réacteurs à flux ascendant (dits encore élévateurs ou, en anglais, "risers") de la technique antérieure, sont particulièrement manifestes dans le cas du craquage de charges à forte teneur en azote basique. Parmi les composés azotés basiques présents dans la charge, on mentionnera notamment la pyridine, la quinoléine, l'acridine, la phénanthridine, l'hydroxyquinoléine, l'hydroxypyridine et leurs dérivés alkylés. Avec de telles charges, la chute du taux de conversion peut atteindre jusqu'à 15 points par rapport à une charge normale. Il est connu, en effet, que l'azote basique se fixe sur les sites actifs du catalyseur, qui sont des sites acides, et altère ainsi les propriétés catalytiques du catalyseur.

De plus, dans les réacteurs à flux ascendant se produit une accumulation de particules au voisinage des parois du réacteur, avec pour conséquence un surcraquage des hydrocarbures à ce niveau, se traduisant par la formation de coke et d'hydrogène, au lieu des produits à haut indice d'octane recherchés, tandis qu'au centre du réacteur, où moins de particules sont présentes, on obtient une conversion insuffisante de la charge.

Par ailleurs, si, globalement, les grains de catalyseur s'élèvent dans le réacteur, certains d'entre eux peuvent localement redescendre. Ce phénomène, connu sous l'appellation anglaise de "back-mixing" (rétro-mélange), se traduit lui aussi par une chute locale de la conversion, puisque les grains qui redescendent sont partiellement désactivés et ont moins d'effet sur la charge que les grains qui s'élèvent. Ce phénomène est d'autant plus gênant que le rapport C/O précédemment mentionné est plus faible.

Pour remédier à ces inconvénients, qui rendent très difficile et peu économique le craquage catalytique des charges à forte teneur en azote basique, il a été proposé de procéder à un hydrotraitement des charges, qui a pour effet de réduire leur teneur en azote basique, mais qui nécessite des pressions et des températures élevées, et qui est par conséquent coûteux.

Il a également été proposé d'utiliser des absorbants solides ou des solvants non miscibles avec la charge, pour en éliminer les composés basiques, mais un tel processus est long et coûteux.

Il en est de même des traitements de la charge avec des additifs acides pour neutraliser les composés à azote basique, et l'on a donc recours, de préférence, à des catalyseurs de craquage, utilisables dans les procédés FCC, qui sont résistants à l'azote basique (voir Nitrogen Resistance of FCC Catalysts, de J.Scherzer et D.P. McArthur, communication présentée au "Katalistiks 7th Annual Cat Cracking Symposium", Venise, Italie, 12-13 Mai 1986).

C'est à ce type de procédé FCC à flux descendant, utilisant un catalyseur de craquage résistant aux composés azotés basiques, que s'intéresse la présente invention et elle vise à permettre le craquage dans de bonnes conditions de charges hydrocarbonées contenant plus de 350 p.p.m. en poids d'azote basique,

la teneur en azote basique pouvant atteindre 1300 p.p.m. en poids, voire davantage.

L'invention a également pour but de supprimer ou de limiter, dans un tel procédé, les effets de paroi du réacteur et les rétro-mouvements des particules de catalyseur.

La Demanderesse a établi qu'un tel résultat avantageux peut être obtenu en utilisant conjointement :

- 5 - un réacteur, dans lequel la charge à traiter et le lit fluidisé du catalyseur se déplacent, de façon connue en soi, à co-courant et de haut en bas dans le réacteur ;
- des particules d'un catalyseur qui, à l'état d'équilibre, adsorbe à 150 °C, sous une pression de 5mbars, une quantité de pyridine inférieure à 250 micromoles/g et, de préférence, inférieure à 50 micromoles/g, et dont la rétention de pyridine, après chauffage à 350 °C sous vide, n'excède pas 20%.

L'invention a, par conséquent, pour objet un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé d'une charge d'hydrocarbures, notamment d'une charge à forte teneur en composés azotés basiques, dans une zone réactionnelle tubulaire, ce procédé comprenant :

- une étape d'alimentation en particules de catalyseur, au moins en partie régénéré, de la partie supérieure de la zone réactionnelle ;
- une étape d'introduction et de pulvérisation de la charge à traiter dans la partie supérieure de la zone réactionnelle, au-dessous de la zone d'alimentation en catalyseur ;
- une étape de circulation en contact mutuel, dans la zone réactionnelle, du catalyseur et de la charge à traiter, dans des conditions propres à permettre le craquage de la charge ;
- 20 - une étape de séparation, à la partie inférieure de la zone réactionnelle, du catalyseur désactivé et des produits de la réaction de craquage ;
- une étape de stripping du catalyseur désactivé ;
- une étape de régénération d'une partie au moins du catalyseur désactivé strippé, dans une zone de régénération ;
- 25 - une étape de recyclage du catalyseur régénéré à la partie supérieure de la zone réactionnelle ;
- et une étape de transfert des produits de craquage de la charge hydrocarbonée vers une zone de séparation de ces produits ;

ce procédé étant caractérisé en ce que la charge et le catalyseur circulent de haut en bas et à co-courant dans la zone tubulaire et en ce que l'on utilise un catalyseur, qui, à l'état d'équilibre, à 150 °C, sous une pression de 5 mbars, adsorbe une quantité de pyridine inférieure à 250 micromoles/g et, de préférence, inférieure à 50 micromoles/g, et dont la rétention de pyridine, après chauffage à 350 °C sous vide, n'excède pas 20 % et, de préférence, 10 %, de la quantité adsorbée à 150 °C.

Comme on le verra ci-après, le procédé conforme à l'invention présente l'avantage de se prêter au craquage dans de bonnes conditions de charges azotées, d'une part, parce que la faible acidité du catalyseur, qui réduit son activité, est compensée par l'augmentation de la température de réaction, rendue possible par l'utilisation d'un réacteur à flux descendant et par l'abaissement du temps de réaction qui en résulte, et, d'autre part, parce que l'augmentation de la température de réaction permet de déplacer vers la désorption l'équilibre adsorption-désorption des molécules basiques sur les sites acides du catalyseur.

En effet, dans un réacteur à flux descendant (dit encore "downer" ou "dropper"), la vitesse de déplacement des particules de catalyseur s'accroît de haut en bas dans le réacteur, à mesure que la réaction de craquage progresse, et, à la sortie de la zone réactionnelle, elle est pratiquement égale à celle des gaz et de l'ordre de 25 m/s, et donc beaucoup plus importante que selon un mode à flux ascendant.

Le débit de catalyseur utilisé pourra avantageusement être accru, ce qui augmentera le nombre des sites actifs. Le rapport de la masse de catalyseur présente dans le réacteur à la masse d'hydrocarbures pourra, en particulier, être avantageusement supérieur à 5 et, de préférence, compris entre 7 et 15.

Le catalyseur neuf utilisé pourra, par exemple, comprendre une quantité limitée d'alumine(s), ne dépassant pas 30 % en poids, au moins une zéolithe, en une quantité représentant de 15 à 40 % en poids, le complément à 100 % pouvant être constitué de kaolin, d'une argile basique ou faiblement acide, telle que la sépiolite et la vermiculite, d'un liant à base de silice et éventuellement d'un piège à métaux tel que par exemple un oxyde métallique.

Une forme de mise en oeuvre de l'invention va être décrite ci-après, en référence à la figure unique du dessin annexé, qui est un schéma de l'appareillage utilisé.

Le dispositif représenté comprend un réacteur tubulaire 1 à flux descendant, ou "downer", alimenté à sa partie supérieure, à partir d'une enceinte 2, qui lui est concentrique, en particules de catalyseur régénéré. Une vanne 3, destinée à réguler le rapport de la masse de catalyseur à la masse de charge à traiter dans le réacteur, est interposée entre le réacteur 1 et l'enceinte 2. Au-dessus de cette vanne débouche une ligne 4, équipée d'une vanne 5, d'alimentation du réacteur 1 en la charge d'hydrocarbures à traiter, préchauffée de façon connue en soi. Cette charge est pulvérisée en fines gouttelettes par des

injecteurs dans la partie supérieure du réacteur 1, en direction du fond de celui-ci, pour venir se mélanger aux particules de catalyseur, au contact desquelles se produit la réaction de craquage. Comme on le verra ci-après, ces particules ont été portées à une température appropriée au craquage par l'opération de régénération du catalyseur usé. Les particules de catalyseur et la charge à traiter s'écoulent donc de haut en bas, à co-courant, dans le réacteur 1.

A la base de celui-ci, les particules de catalyseur usé se déversent dans une enceinte de strippage 6, munie à sa base d'un diffuseur 7, alimenté en vapeur d'eau par une ligne 8.

Egalement à la base du réacteur 1, au-dessus de l'enceinte 6, débouche une ligne 9, par laquelle les produits du craquage et les hydrocarbures provenant du strippage sont évacués vers une colonne de séparation 10. Avant de parvenir à cette colonne 10, les gaz évacués par la ligne 9 peuvent éventuellement être trempés par un hydrocarbure ou de la vapeur d'eau, introduit par la ligne 11 dans la ligne 9.

Les particules de catalyseur strippé sont évacuées par gravité de l'enceinte 6, par un conduit incliné 22, vers une colonne ascendante 12, dans laquelle ils sont acheminés vers le haut, vers un régénérateur 13, à l'aide d'un gaz vecteur, diffusé en 14 à la base de la colonne 12, à partir de la ligne 15.

La colonne 12 débouche dans le régénérateur 13 au-dessous d'un séparateur balistique 16, qui assure la séparation des particules de catalyseur et du gaz vecteur. Les particules de catalyseur sont alors régénérées, de façon connue en soi, dans le régénérateur, par combustion du coke qui s'est déposé à leur surface et des hydrocarbures restants, à l'aide d'un courant d'air ou d'oxygène amené par la ligne 17 au diffuseur 18.

Les particules de catalyseur régénéré sont évacuées par gravité par le conduit 19 en direction de l'enceinte 2, sans pertes thermiques.

A la partie supérieure du régénérateur 13, les gaz provenant de la combustion sont évacués vers des cyclones 23, qui séparent les fines, recyclées par le conduit 20 vers le régénérateur, et les gaz, évacués par la ligne 21.

De nombreuses variantes d'un tel dispositif peuvent naturellement être conçues par l'homme de l'art pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Les exemples qui suivent, qui n'ont pas de caractère limitatif, illustrent cette mise en oeuvre.

Exemple 1

Trois essais de craquage catalytique ont été réalisés à partir de deux charges d'hydrocarbures décrites ci-après.

Nature de la charge traitée	A (faiblement azotée)	B (très azotée)
- densité (° API)	17,7	18,5
- soufre (% en poids)	2,42	0,9
- hydrogène(% en poids)	11,6	11,95
- carbone Conradson (% en poids)	1,92	1,08
- azote basique(ppm)	350	1015
- PT 50% TBP (° C)	470	475
- vanadium (ppm)	1,5	1,0
- nickel (ppm)	1,1	1,9

Au cours de ces trois essais, la charge A a été craquée selon le procédé de craquage traditionnel en mode ascendant (Essai 1). La charge B a été traitée à la fois selon le procédé de craquage traditionnel (Essai 2) et selon le procédé selon l'invention (Essai 3). Le catalyseur de craquage dans les essais 1 et 2 est le même et classique. C'est un catalyseur acide tel que l'on peut s'en procurer chez les fabricants GRACE DANISON, AKZO, ENGELHARD, choisi dans la famille des produits désignés par les appellations commerciales SPECTRA, RESOC, OCTACAT, RESIDCAT, ORION, XP (GRACE), ADVANCE, OCTAVISION, VISION (AKZO) PRECISION, DIMENSION (ENGELHARD), qui ont en commun d'avoir une capacité d'adsorption de pyridine à l'état d'équilibre supérieure à 250 micromoles/g à 150 ° C, sous une pression de 5 mbars. Dans l'essai 3, le catalyseur utilisé est celui décrit selon l'invention.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

EP 0 663 434 A1

5

Essai	1	2	3
Température d'injection du catalyseur (° C)	750	748	733
Température d'injection de la charge (° C)	233	250	250
Température de sortie du réacteur (° C)	520	530	540
Rapport C/O	4,9	5,4	7,8

10

Les résultats rassemblés ci-après montrent l'effet nocif de l' azote basique sur la conversion (Essai 2 comparé à Essai 1) et que le dispositif selon l'invention permet, à partir d'une charge fortement azotée (contenant 1015 ppm poids d'azote basique), d'obtenir une meilleure conversion de la charge en gaz de pétrole liquéfié, c'est-à-dire la coupe (C3 + C4) plus essence plus diluant léger, ainsi qu'une appréciable réduction du dépôt de coke sur le catalyseur ("delta coke"), avec par conséquent, une meilleure stabilité du catalyseur et une diminution en appoint de catalyseur frais (Essai 3 comparé à 2).

15

Essai	1	2	3
Gaz secs (% en poids)	4,1	4,0	4,0
Coupe C3 + C4 (% en poids)	13,4	10,0	12,1
Essence (% en poids)	41,4	38,1	41,2
Diluant léger (% en poids)	18,9	19,1	18,7
Diluant lourd (% en poids)	17,3	23,7	17,4
Coke (% en poids)	4,9	5,1	6,6
Conversion 220 ° C (% en poids)	63,8	57,2	63,9
Conversion 350 ° C (% en poids) (C3 + C4 + Essence + diluant léger)	73,7	67,2	72,0
Delta coke (% en poids)	1,00	0,94	0,84

20

25

Exemple 2

30

Trois essais de craquage catalytique ont été réalisés sur la charge azotée B décrite précédemment et selon le procédé "Downer" tel que décrit sur la figure en annexe. Au cours de ces essais, les caractéristiques du catalyseur selon l'invention ont été les suivantes :

35

Essai	1	2	3
Catalyseur	A	B	C
Quantité de pyridine adsorbée à 150 ° C (mole/g)	550	200	45
Rétention de pyridine après chauffage à 350 ° C sous vide (%)	40	20	10
Les conditions opératoires ont été les suivantes :			
Température d'injection du catalyseur (° C)	737	733	720
Température d'injection de la charge (° C)	250	250	250
Température sortie réacteur (° C)	530	540	550
Rapport C/O	6,2	7,8	11,5

40

45

Les résultats rassemblés ci-après montrent tout l'intérêt de diminuer l'acidité du catalyseur de craquage pour maximiser la conversion de la charge azotée en opérant conformément à l'invention.

50

55

	Essai	4	5	6
	Gaz secs (% en poids)	3,8	4,0	4,2
	Coupe C3 + C4 (% en poids)	10,8	12,1	14,3
5	Essence (% en poids)	39,1	41,2	43,8
	Diluant léger (% en poids)	20,7	18,7	17,4
	Diluant lourd (% en poids)	20,0	17,4	11,8
	Coke (% en poids)	5,6	6,6	8,5
	Conversion 220 ° C (% en poids)	59,3	63,9	70,8
10	Conversion 350 ° C (C3 + C4 + essence + diluant léger)	70,6	72,0	75,5
	Delta coke (% en poids)	0,90	0,84	0,74

Revendications

15

1. Procédé de craquage catalytique en lit fluidisé d'une charge d'hydrocarbures, notamment d'une charge à forte teneur en composés azotés basiques, dans une zone réactionnelle tubulaire, ce procédé comprenant une étape d'alimentation en particules de catalyseur, au moins en partie régénéré, de la partie supérieure de la zone réactionnelle, une étape d'introduction et de pulvérisation de la charge à traiter dans la partie supérieure de la zone réactionnelle, au-dessous de la zone d'alimentation en catalyseur, une étape de circulation à co-courant et en contact mutuel, dans la zone réactionnelle, du catalyseur et de la charge à traiter, dans des conditions propres à permettre le craquage de la charge, une étape de séparation, à la partie inférieure de la zone réactionnelle, du catalyseur désactivé et des produits de la réaction de craquage, une étape de strippage du catalyseur désactivé, une étape de régénération d'une partie au moins du catalyseur désactivé strippé, dans une zone de régénération, une étape de recyclage du catalyseur régénéré à la partie supérieure de la zone réactionnelle, et une étape de transfert des produits de craquage de la charge hydrocarbonée vers une zone de séparation de ces produits,

30

ce procédé étant caractérisé en ce que la charge et le catalyseur circulent de haut en bas et à co-courant dans la zone tubulaire et en ce que l'on utilise un catalyseur qui, à l'état d'équilibre, à 150 ° C, sous une pression de 5 mbars, adsorbe une quantité de pyridine inférieure à 250 micromoles/g et, de préférence, inférieure à 50 micromoles/g, et dont la rétention de pyridine, après chauffage à 350 ° C sous vide, n'excède pas 20 %, et de préférence 10 %, de la quantité adsorbée à 150 ° C.

35

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport de la masse du catalyseur à la masse de la charge d'hydrocarbures est supérieur à 5 et, de préférence, compris entre 7 et 15.

40

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, à la sortie de la zone réactionnelle, la vitesse de déplacement des particules de catalyseur est sensiblement égale à celle des gaz.

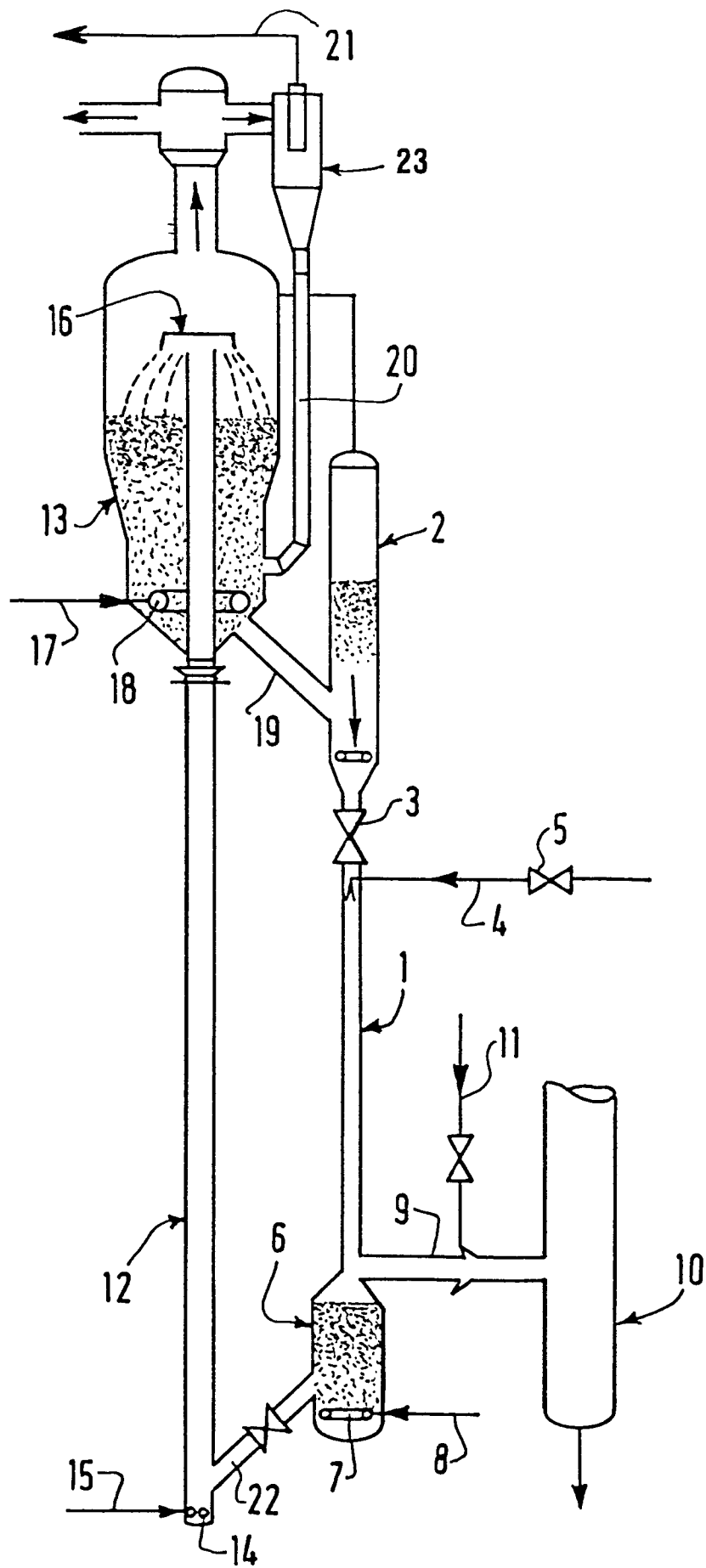
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, à la sortie de la zone réactionnelle, la vitesse de déplacement des particules de catalyseur est de l'ordre de 25 m/s.

45

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur comprend, en % en poids, au plus 30 % d'alumine, entre 15 et 40 % d'au moins une zéolithe, le complément à 100 % étant constitué au moins partiellement d'un diluant choisi dans le groupe constitué par le kaolin, les argiles basiques ou faiblement acides, telles que la sépiolite et la vermiculite, d'un liant à base de silice, et éventuellement d'un piège à métaux.

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 3062

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.6)
A	US-A-4 411 773 (MOBIL OIL) * figures 1,2 * ---	1	C10G11/05 C10G11/18
A	US-A-4 693 808 (SHELL) * le document en entier * ---	1	
A	US-A-3 835 029 (PHILLIPS PETROLEUM) * le document en entier * ---	1	
A	DATABASE WPI Week 2891 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 204749 & JP-A-03 130 236 (ASAHI CHEMICAL IND) , 4 Juin 1991 * abrégé * ---	1	
A	EP-A-0 435 539 (CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMP) * revendications 1-10 * -----	5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 Mars 1995	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			