

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 054 556**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **16 57213**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 10 G 45/32 (2017.01), C 10 G 45/02, 65/04**

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.07.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.02.18 Bulletin 18/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : CHARRA CYPRIEN, COUPARD
VINCENT, GAZARIAN JEREMY, MEKKI-BERRADA
ADRIEN et SCHWEITZER JEAN-MARC.

⑦3 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **PROCEDE D'HYDROGENATION SELECTIVE D'UNE CHARGE ESSENCE DE PYROLYSE AVEC UN
REACTEUR TRIPHASIQUE.**

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé d'hy-
drogénation sélective d'une charge comportant une es-
sence de pyrolyse effectué dans un réacteur triphasique.

FR 3 054 556 - A1



La présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge comportant une essence de pyrolyse effectuée dans un réacteur triphasique, souvent aussi appelé réacteur « slurry » selon la terminologie anglo-saxonne.

5 Les divers procédés de pyrolyse tels que le vapocraquage, la viscoréduction ou la cokéfaction conduisent à la formation d'essences, aussi appelées essences de pyrolyse ou "pygas" selon la terminologie anglo-saxonne, qui ne satisfont pas aux spécifications. Elles contiennent, en effet, en proportions variables des hydrocarbures insaturés, instables et oxydables, tels que les alcadiènes ou les alkénylaromatiques ; ces divers composés ont tendance à polymériser pour donner des gommes
10 intolérables pour l'utilisation ultérieure. En dehors de la possibilité de diluer fortement ces essences dans des bases de carburant plus conformes, il y a la solution de supprimer ces insaturations par hydrogénation.

Il existe actuellement deux voies pour la valorisation de ces essences, la première comme carburant à haut indice d'octane, la seconde comme source de coupe riche
15 en hydrocarbures aromatiques.

Dans le premier cas, il est nécessaire d'éliminer sélectivement les composés instables générateurs de gommes, sans pour autant diminuer son indice d'octane. Actuellement, le procédé considéré comme le plus économique est l'hydrogénation sélective des constituants dioléfiniques et alkényl-aromatiques en mono-oléfines et
20 alkyl-aromatiques correspondants sans pour autant hydrogéner les mono-oléfines et les noyaux aromatiques. L'essence issue de l'hydrogénation sélective est ensuite généralement de préférence soumise à une étape d'hydrodésulfuration.

Dans le deuxième cas, où l'on destine ces essences à l'extraction des aromatiques, le traitement est plus complexe, il faut non seulement éliminer les composés
25 hautement insaturés, mais également les oléfines et les composés sulfurés. L'hydrodésulfuration de ces coupes de même que l'hydrogénation quasi complète des oléfines qu'elles contiennent s'opèrent en phase vapeur et requièrent des températures trop élevées pour que l'on puisse les réaliser sans polymériser les composées les plus instables et produire des gommes. Cette opération ne peut être

réalisée que si l'on a pris soin d'éliminer les composés hautement insaturés, lors d'une première étape d'hydrogénation sélective réalisée en phase liquide, à basse température.

5 L'hydrogénation de l'essence de pyrolyse se fait alors classiquement en deux étapes, une première étape, aussi appelée HD1, visant l'hydrogénation sélective qui se déroule dans un réacteur lit fixe en phase liquide et une seconde étape, aussi appelée HD2, visant notamment l'hydrodésulfuration qui se déroule dans un autre réacteur lit fixe en phase gaz. Il est courant de procéder à des séparations entre les deux étapes, par exemple en récupérant une fraction de tête (C5-) pour le pool
10 essence et/ou le re-craquage, ou encore en extrayant une fraction de queue (C9+) pour réduire le débit de charge de l'étape d'hydrodésulfuration.

Quelle que soit l'utilisation de l'essence, carburant ou source d'aromatiques, il sera donc toujours nécessaire d'éliminer les composés générateurs de gommes lors d'une première étape d'hydrogénation sélective.

15 Un problème souvent rencontré dans un procédé d'hydrogénation sélective en lit fixe est la maîtrise thermique des réactions fortement exothermiques. En effet, les réactions d'hydrogénation sélective sont des réactions fortement exothermiques nécessitant généralement d'utiliser des trempes par l'intermédiaire de « boîte de trempe » (aussi appelé « quench » selon la terminologie anglo-saxonne) entre les lits
20 catalytiques et/ou d'utiliser des catalyseurs passivés afin d'éviter les emballements thermiques qui peuvent entraîner une chute de sélectivité ou, dans le pire des cas, l'arrêt d'urgence de l'unité. De plus, le fait d'opérer en réacteur à lit fixe nécessite l'utilisation de supports catalytiques de diamètres relativement importants (>1mm) pour limiter les pertes de pression au sein du lit, ce qui pose des problèmes de
25 limitations diffusionnelles dans le grain, de désactivation progressive du catalyseur et de gommage du catalyseur qui nécessitent des régénérations régulières du lit catalytique et un deuxième réacteur lorsque le premier réacteur doit être réactivé ou régénéré pour opérer en continu lors de ces régénérations.

La présente invention concerne notamment la première étape, l'étape d'hydrogénation sélective (HD1) et propose de remédier à certains de ses désavantages en effectuant le procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse non pas dans un réacteur en lit fixe, 5 mais dans un réacteur triphasique, souvent aussi appelé réacteur « slurry » selon la terminologie anglo-saxonne.

Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère dans un 10 réacteur triphasique en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide, ledit procédé étant opéré à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 0°C et 200°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) définie comme le rapport du débit volumique de la charge à 15°C sur le volume total 15 de la zone réactionnelle, comprise entre 0,5 h⁻¹ et 100 h⁻¹ et à une pression comprise entre 1 MPa et 6,5 MPa.

Selon une variante, le catalyseur d'hydrogénation sélective à une taille comprise entre 1 et 1000 µm.

Selon une variante, la vitesse superficielle de liquide V_{sl} de la phase liquide est 20 comprise entre 1 mm/s et 10 m/s.

Selon une variante, la concentration en catalyseur dans le réacteur triphasique par rapport à la charge est comprise entre 5% et 40 % pds.

Selon une variante, le procédé est effectué à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 1 et 2, à une 25 température comprise entre 80°C et 180°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et à une pression comprise entre 2 MPa et 6 MPa.

Selon une variante, le catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un métal du groupe VIII sur un support poreux formé d'au moins un oxyde.

Selon une première variante, le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit en continu ladite charge liquide et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
 - 5 b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène,
 - c) on soutire du réacteur une suspension et on l'introduit dans une zone de séparation de manière à séparer une phase contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée et une phase concentrée en catalyseur.
- 10 Selon cette variante, la séparation de la suspension de l'étape c) comprend une décantation.

Selon une deuxième variante, le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit en continu ladite charge liquide et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
 - 15 b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène,
 - c) on soutire du réacteur une suspension et on l'introduit dans une zone de séparation de manière à séparer une phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée et une phase concentrée en catalyseur.
- 20 Selon cette variante la séparation de la suspension de l'étape c) comprend une évaporation.

Selon une variante, au moins une partie de la phase concentrée en catalyseur est recyclée dans le réacteur triphasique.

- 25 Selon une variante, l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée ou la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée est/sont soumise à une hydrodésulfuration effectuée en phase gazeuse dans un

réacteur en lit fixe en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration.

Par rapport à un procédé d'hydrogénation sélective fonctionnant en lit fixe, le procédé selon l'invention permet notamment d'apporter une meilleure maîtrise thermique des réactions fortement exothermiques, via une opération quasi-isotherme. En effet, le milieu liquide continu est homogénéisé par les flux gazeux et liquides entrant et sortant, ainsi que les phénomènes de convection et de diffusion. L'évacuation de la chaleur générée par les réactions est très largement favorisée par la conduction thermique de la phase liquide avec le faisceau de tubes caloporteurs interne au réacteur dans lequel s'évapore un flux caloporteur. Ces deux phénomènes combinés permettent d'obtenir des profils quasi-isothermes et d'atteindre des températures moyennes de fonctionnement plus hautes qu'un procédé classique en lit fixe adiabatique, tout en s'affranchissant de l'utilisation de boîtes de trempe pour éviter les phénomènes d'emballement thermique. Contrairement au lit fixe, il n'y a pas d'accumulation de chaleur dans le réacteur qui est donc proche d'un réacteur parfaitement agité.

De même, grâce aux températures moyennes de fonctionnement plus hautes, le catalyseur est plus actif, favorisant la cinétique de la réaction. Cela permet d'obtenir une meilleure déoléfination pour une même masse de catalyseur ce qui permet in fine de réduire la consommation de catalyseur et d'accroître la durée des temps de cycle. Cette augmentation de déoléfination lors de l'étape d'hydrogénation sélective (HD1) permet également de réduire l'investissement sur la deuxième étape d'hydrodésulfuration (HD2) et améliore la protection des catalyseurs d'hydrodésulfuration fragiles à la présence d'oléfines insaturées.

De plus, le fait d'effectuer l'hydrogénation sélective dans un réacteur triphasique dans lequel le remplacement du catalyseur peut être facilement effectué en continu ne requiert pas un deuxième réacteur en parallèle pour la régénération et/ou le déchargement du catalyseur usé.

De plus, le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention permet d'amener de la flexibilité lors de l'opération, tant en terme de coupes plus difficiles à traiter que de changements de capacité. Une concentration plus importante de catalyseur peut en effet aisément être temporairement injectée dans le procédé pour compenser une

5 évolution de la charge.

L'utilisation de réacteurs triphasique pour effectuer des réactions fortement exothermiques est connue, par exemple dans le domaine du procédé Fischer-Tropsch, dans lequel un gaz de synthèse (essentiellement du CO et de l'hydrogène) est injecté dans le réacteur triphasique et transformé en paraffines en présence d'un

10 catalyseur.

Il est également connu (US2013/204055 et CN103044179) d'effectuer des procédés d'hydrogénation sélective dans un réacteur triphasique pour une charge gazeuse acétylénique C2 en présence d'un solvant.

Description détaillée

15 L'invention a pour objet un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère dans un réacteur triphasique en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide, ledit procédé étant opéré à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à

20 hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 0°C et 200°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) définie comme le rapport du débit volumique de la charge à 15°C sur le volume total de la zone réactionnelle, comprise entre 0,5 h⁻¹ et 100 h⁻¹ et à une pression comprise entre 1 MPa et 6,5 MPa.

La charge liquide injectée dans le réacteur triphasique est une charge comprenant

25 une essence de pyrolyse. On entend par essence de pyrolyse une essence issue de divers procédés de pyrolyse tels que le vapocraquage, la viscoréduction et/ou la cokéfaction. De préférence, l'essence de pyrolyse est une essence de vapocraquage.

L'essence de pyrolyse correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0°C et 250°C, de préférence entre 10°C et 220°C. Les hydrocarbures insaturés à hydrogène présents dans ladite essence de pyrolyse sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et des composés indéniques (indène...).

L'essence de vapocraquage comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, une charge formée d'essence de pyrolyse a généralement une composition en % poids suivante: 5 à 15 % poids de paraffines, 50 à 65 % poids de composés aromatiques, 5 à 15% poids de mono-oléfines, 15 à 25 % poids de dioléfines, 2 à 8 % poids de composés alkénylaromatiques et de 20 à 300 ppm poids de soufre (partie par million), voire jusqu'à 2000 ppm de soufre pour certaines charges difficiles, l'ensemble des composés formant 100%.

La phase gazeuse introduite dans le réacteur triphasique est souvent composée d'un mélange d'hydrogène et d'au moins un autre gaz, inerte pour la réaction selon le procédé de purification utilisé. Cet autre gaz peut, par exemple, être choisi dans le groupe formé par le méthane, l'éthane, le propane, le butane, l'azote, l'argon, le monoxyde de carbone (quelques ppm) et le dioxyde de carbone. Cet autre gaz est préférentiellement du méthane ou du propane, et est plus préférentiellement exempt de monoxyde de carbone.

La proportion d'hydrogène dans la phase gazeuse est notamment de 90 % à 100 % en mole, et le plus souvent de 95 % à 99,99 % en mole, le complément à 100 % étant l'un ou plusieurs des gaz inertes précédemment cités.

Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, la phase gazeuse est constituée d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène est de préférence faiblement en excès par rapport à la valeur stœchiométrique, permettant l'hydrogénation sélective des composés insaturés présents dans la charge d'hydrocarbures. Dans ce mode de réalisation,

l'excès d'hydrogène est compris généralement entre 1 et 50% en poids, de préférence entre 1 et 30% en poids.

La charge liquide et la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène sont alimentées en continu dans le réacteur triphasique contenant le catalyseur dispersé, de préférence par le fond du réacteur. Le mélange réactionnel dans le réacteur triphasique est ainsi un mélange triphasique gaz (phase comprenant l'hydrogène et éventuellement des produits légers sélectivement hydrogénés), liquide (charge comprenant une essence de pyrolyse et produits sélectivement hydrogénés) et solide (catalyseur d'hydrogénation et éventuellement des gommés). Le mélange réactionnel se présente sous la forme d'une phase continue, constitué par une suspension liquide/solide traversée par des bulles de gaz.

Au sein du réacteur triphasique, le mélange réactionnel est maintenu en agitation du fait de l'injection de tout ou partie du mélange gaz/liquide/solide par le fond du réacteur. Les conditions d'obtention d'une suspension homogène sont connues de l'homme de l'art. On utilisera généralement une vitesse superficielle liquide V_{sl} suffisante pour brasser le milieu réactionnel et ainsi homogénéiser la température au sein du milieu et mettre en suspension homogène le catalyseur solide dans la phase liquide. Cette vitesse dépendra notamment des propriétés du solide (taille, masse, forme), et peut être comprise entre 1 mm/s (0,001 m/s) et 10 m/s, et de préférence entre 1 cm/s (0,01 m/s) et 0,5 m/s.

Les conditions opératoires au sein du réacteur triphasique permettent d'effectuer les réactions souhaitées, notamment l'hydrogénation sélective des composés dioléfiniques, styréniques et indéniques.

Le procédé d'hydrogénation sélective est généralement effectué à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, plus préférentiellement entre 0,7 et 5, et de préférence entre 1 et 2. Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés polyinsaturés et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention est généralement mis en œuvre à une température allant de 0°C à 200°C, de préférence allant de 40 à 200°C, et de préférence allant de 80 à 180 °C.

5 La pression est de préférence comprise entre 1 et 6,5 MPa, plus préférentiellement comprise entre 1,5 et 6,5 MPa et encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 6 MPa.

10 La vitesse volumique horaire globale (VVH), définie comme le rapport du débit volumique de la charge fraîche à 15°C sur le volume total la zone réactionnelle, est généralement de 0,5 h⁻¹ à 100 h⁻¹, de préférence de 0,8 h⁻¹ à 50 h⁻¹ et encore plus préférentiellement comprise entre 1 et 6 h⁻¹. On entend par zone réactionnelle la zone contenant la suspension liquide/solide. Son volume est généralement inférieur au volume du réacteur triphasique en raison de la présence d'une phase gazeuse en tête du réacteur et d'internes dans le réacteur (notamment le faisceau de tubes caloporteurs).

15 De manière préférée, on effectue le procédé d'hydrogénation sélective à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) généralement compris entre 1 et 2, à une température généralement comprise entre 40°C et 200°C, de préférence entre 80 et 180°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise généralement entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et à une pression généralement comprise
20 entre 2 MPa et 6 MPa.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est un catalyseur adapté à une mise en œuvre en réacteur triphasique : le catalyseur est finement divisé et se trouve sous forme de particules pouvant être dispersées dans la phase liquide.

25 Au niveau de sa composition chimique, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est un catalyseur connu de l'homme du métier pour un procédé d'hydrogénation sélective d'une charge comprenant une essence de pyrolyse. Il peut préférentiellement comprendre au moins un métal du groupe VIII (classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001) correspondant aux métaux des colonnes 8, 9

et 10 selon la nouvelle classification IUPAC), plus préférentiellement le palladium, le platine ou le nickel. On peut également utiliser un catalyseur à base de nickel de Raney.

Le métal du groupe VIII peut être dispersé de façon homogène au sein du support.

5 Lorsque le métal du groupe VIII est le palladium ou le platine, la teneur en palladium ou platine est comprise entre 0,01 et 2 % poids de la masse du catalyseur, de préférence de 0,03 et 0,8 % en poids.

Lorsque le métal du groupe VIII est le nickel, la teneur en nickel est comprise entre 1 et 65 % poids de la masse du catalyseur, de préférence entre 5 et 50 % poids et plus
10 préférentiellement entre 7 et 40 % poids.

Les valeurs « % poids » se basent sur la forme élémentaire du métal du groupe VIII.

Le catalyseur comprend notamment un support poreux formé d'au moins un oxyde simple choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de titane (TiO_2), la cérine (CeO_2) et la zircone (ZrO_2). De manière préférée, ledit support est choisi parmi
15 les alumines, les silices et les silices-alumines.

Le support poreux peut notamment se présenter sous forme de billes ou d'une poudre issue ou non d'un procédé de concassage ou de broyage.

Typiquement, pour une mise en œuvre en réacteur triphasique, le catalyseur est finement divisé et se trouve sous forme de particules. Généralement, la taille du
20 catalyseur utilisé dans le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention peut être comprise entre 1 et 1000 micromètres (1 mm), de préférence elle est comprise entre 80 et 500 micromètres (μm), de manière préférée entre 100 et 400 micromètres (μm).

De préférence, le catalyseur utilisé peut comprendre, en outre, au moins un agent
25 dopant appartenant à la colonne IB du tableau périodique, qui peut être de préférence choisi dans le groupe formé par l'or, l'argent et le cuivre, et plus préférentiellement l'argent. Il peut également comprendre de l'étain.

De préférence, le catalyseur d'hydrogénation sélective comprend, en outre, au moins un métal sélectionné dans le groupe constitué par les alcalins et les alcalino-terreux.

Le catalyseur peut également comprendre du silicium ou du bore.

5 La concentration en catalyseur dans le réacteur triphasique par rapport à la charge est généralement comprise entre 5% et 40 % poids ; de préférence entre 10 % et 30 % poids.

10 Préalablement à une utilisation dans un procédé d'hydrogénation sélective, les catalyseurs d'hydrogénation sélective subissent généralement au moins un traitement réducteur, éventuellement suivi d'une passivation, généralement au soufre.

Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention s'applique aussi bien pour la production de carburant à haut indice d'octane (première variante) que pour la production de coupes riches en hydrocarbures aromatiques (deuxième variante).

Première variante

15 Selon une première variante, notamment lorsqu'on souhaite produire des carburants, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit en continu ladite charge liquide et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
- 20 b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et éventuellement des produits légers de la réaction d'hydrogénation sélective coupe (C₅),
- c) on soutire du réacteur une suspension comprenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée sous forme liquide et le
25 catalyseur sous forme solide et on introduit la suspension dans une zone de séparation de manière à séparer une phase contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée et une phase concentrée en catalyseur.

La suspension peut également en outre comprendre de la charge non convertie ainsi que des composants gazeux dissous.

5 La phase liquide contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée peut être ensuite envoyée dans l'étape d'hydrodésulfuration (HD2) pour laquelle elle doit être réchauffée afin d'être alimentée sous forme gazeuse.

Selon cette première variante, la phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et éventuellement des produits légers de la réaction d'hydrogénation sélective (coupe C₅-) soustraite du réacteur triphasique est avantageusement refroidie
10 entraînant la condensation d'une partie des composés les plus lourds. Ce flux refroidi est avantageusement séparé dans un moyen de séparation, par exemple un ballon de séparation, permettant de séparer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et les produits gazeux non condensables de la réaction d'hydrogénation sélective d'une phase liquide contenant les produits condensés de la réaction. Au
15 moins une partie de la phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi peut avantageusement être utilisée dans l'hydrodésulfuration suivante (HD2) et/ou être recyclée dans le réacteur triphasique (HD1). La phase liquide contenant les produits condensés de la réaction est avantageusement envoyée dans l'étape d'hydrodésulfuration (HD2).

20 La suspension est avantageusement introduite dans une zone de séparation de manière à séparer une phase liquide contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée et une phase concentrée en catalyseur, et optionnellement une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène non réagi et des produits légers de la réaction.

25 La zone de séparation peut comprendre notamment des moyens de séparation gaz/liquide ou gaz/liquide et solide, par exemple un ballon séparateur de gaz, ainsi que des moyens de séparation liquide/solide, par exemple un décanteur, un hydrocyclone, ou un filtre.

Avantageusement, la suspension soutirée du réacteur est soumise à un dégazage (par exemple dans un ballon séparateur de gaz), puis introduite dans un décanteur permettant de séparer une phase liquide contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée d'une phase concentrée en catalyseur. La phase liquide contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée du décanteur est ensuite avantageusement soumise à une filtration, puis envoyé dans l'étape d'hydrodésulfuration après vaporisation.

La phase concentrée en catalyseur est évacuée du fond du décanteur et peut être au moins en partie recyclée dans le réacteur triphasique. La phase concentrée en catalyseur peut être injectée en mélange avec la charge liquide et/ou la phase gazeuse contenant de l'hydrogène ou séparément.

Avant ce recyclage, tout ou partie de la phase concentrée en catalyseur peut être soumis à une régénération et/ou réjuvenation du catalyseur.

La régénération du catalyseur peut notamment être effectuée à une température allant de 200 à 480°C, avec une montée progressive par rampes de la température, sous azote, et avec des ajouts successifs de vapeur d'eau (steam stripping selon la terminologie anglo-saxonne) et d'oxygène (combustion). Le catalyseur est ensuite réactivé sous hydrogène, et éventuellement avec ajout de molécules soufrées, pour reprendre son état initial.

La réjuvenation du catalyseur (hot hydrogen stripping selon la terminologie anglo-saxonne) peut notamment être effectuée à une température allant de 200 à 450°C, avec une montée progressive par rampes de la température, sous azote et hydrogène.

Le catalyseur régénéré et/ou réjuvené peut ensuite être réintroduit dans le réacteur triphasique.

La figure 1 illustre le procédé selon l'invention selon cette première variante.

La charge liquide comprenant une essence de pyrolyse (1) est mélangée avec une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène (3). Le mélange est ensuite introduit via

la ligne (5) dans le réacteur triphasique (7) dans lequel se trouve un catalyseur d'hydrogénation sélective sous forme de particules finement divisées. La charge liquide et la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène peuvent aussi être injectées séparément dans le réacteur, sans mélange préalable.

5 Avantageusement, le réacteur triphasique (7) comprend un échangeur de chaleur (9), par exemple un faisceau de tubes, afin de refroidir par injection via la ligne (13) d'un fluide caloporteur (11), par exemple de l'eau, le milieu réactionnel lors des réactions d'hydrogénation sélective qui sont exothermiques. Le fluide caloporteur traverse l'échangeur de chaleur, se réchauffe et s'évapore en partie, et est évacué
10 par la ligne (15) dans un ballon séparateur gaz/liquide (17), dans lequel on récupère le fluide caloporteur sous forme gazeuse, par exemple de la vapeur d'eau, via la ligne (19) et le fluide caloporteur sous forme liquide via la ligne (21), lequel est avantageusement recyclé dans la ligne (13) pour être réinjecté dans l'échangeur de chaleur (9), la pression régulée au sein du ballon séparateur (17) permet de fixer la
15 température dans le réacteur.

En tête du réacteur (7), une ligne (23) permet d'évacuer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et éventuellement des produits légers de la réaction d'hydrogénation sélective (coupe C₅). Cette phase gazeuse traverse
20 avantageusement un échangeur de refroidissement (25), ledit refroidissement entraînant la condensation d'une partie des composés les plus lourds, qui sont séparés dans un ballon séparateur (27). Ce ballon permet de séparer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et les produits non-condensables, évacuée par la ligne (29), d'une phase liquide comprenant des produits légers condensés de la réaction, évacuée par la ligne (31) alimentant le ballon (49).

25 La suspension est évacuée du réacteur (7) par la ligne (33) et est introduite dans une zone de séparation Z (cadre de ligne pointillée dans la figure 1) comprenant par exemple un ballon de séparation de gaz (35), un décanteur (41) et un filtre (45).
Avantageusement, tel qu'illustré à la figure 1, la suspension est introduite par la ligne (33) dans un ballon séparateur (35) permettant d'effectuer un dégazage et de
30 séparer une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène non réagi et des produits

légers de la réaction (C_5) évacués par la ligne (37), de la suspension qui est évacuée par la ligne (39). Le gaz évacué par la ligne (37) est avantageusement dirigé vers la ligne (23) de soutirage de la phase gazeuse du réacteur (7), en amont de l'échangeur (25), afin de rejoindre le circuit de séparation des
5 incondensables (29) et des produits légers de la réaction (31). La suspension évacuée du ballon séparateur (35) par la ligne (39) est dirigée vers un décanteur (41) dans lequel on obtient par décantation : dans sa sortie inférieure (53) une phase concentrée en catalyseur contenant en outre des produits de la réaction, et dans sa
10 sortie supérieure (43) une phase contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée, et une faible quantité de solides non décantés.

La phase concentrée en catalyseur est évacuée du fond du décanteur par la ligne (53). Cette dernière phase est pompée au moyen équipement (55), tel que par exemple une pompe, puis est ensuite réintroduite dans le réacteur via la ligne (57).
15 La phase concentrée en catalyseur peut être injectée en mélange avec la charge liquide et/ou la phase gazeuse contenant de l'hydrogène (tel qu'exemplifié sur la figure 1) ou séparément.

Avantageusement, tout ou partie de la phase concentrée en catalyseur peut être soutiré par la ligne (59) afin d'enlever du catalyseur (usé) et/ou de procéder à une
20 régénération et/ou réjuvenation du catalyseur.

Le catalyseur régénéré et/ou réjuvené peut ensuite être réintroduit via la ligne (61). Si besoin, du catalyseur frais peut également être introduit via la ligne (61).

La phase liquide contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée est évacuée de la partie supérieure du décanteur par la
25 ligne (43), traverse éventuellement un filtre (45) afin d'éliminer les éventuelles particules de catalyseur restantes (et les gommages) puis est récupérée via la ligne (47) dans le ballon de collecte (49) lequel est également avantageusement alimenté par la phase liquide issue du séparateur (27). L'essence de pyrolyse ainsi

au moins partiellement sélectivement hydrogénée peut ensuite être dirigée via la ligne (51) vers l'étape d'hydrodésulfuration (non représentée).

Deuxième variante

5 Selon une deuxième variante, notamment lorsqu'on souhaite produire une coupe riche en aromatiques, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit en continu ladite charge liquide et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
- 10 b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et éventuellement des produits légers de la réaction d'hydrogénation sélective (coupe C₅),
- c) on soutire du réacteur une suspension comprenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée sous forme liquide et le catalyseur sous forme solide et on introduit la suspension dans une zone de
- 15 séparation de manière à séparer une phase gazeuse C₈- au moins partiellement sélectivement hydrogénée et une phase liquide concentrée en catalyseur.

La phase gazeuse C₈- au moins partiellement sélectivement hydrogénée est ensuite directement envoyée dans l'étape d'hydrodésulfuration sans condensation

20 intermédiaire. Cet enchaînement présente l'avantage que la phase C₈- sortant sous forme gazeuse du séparateur peut être directement utilisée dans l'étape d'hydrodésulfuration (HD2) sans nécessité d'une distillation intermédiaire (équeutage des C₉+), coûteuse en énergie et équipements, et que le débit de la phase liquide sortant du séparateur est réduit par rapport à la première variante, permettant une

25 réduction de la taille des équipements de séparation et de recyclage de cette phase.

Selon cette deuxième variante, la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène non réagi soutirée du réacteur triphasique est avantageusement réchauffée et introduite

dans le réacteur d'hydrodésulfuration, éventuellement en mélange avec la phase gazeuse C8- issue de la suspension.

5 La suspension soutirée est avantageusement introduite dans une zone de séparation dont la température est fixée de manière à vaporiser la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée, de manière à séparer une phase gazeuse contenant la coupe C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée, éventuellement les produits légers de la réaction, ainsi que de l'hydrogène non réagi, d'une phase liquide concentrée en catalyseur. La phase liquide concentrée en catalyseur comprend des composés plus lourds (C9+) issus de la charge et/ou de la
10 réaction.

La zone de séparation peut comprendre notamment des moyens de séparation gaz/liquide ou gaz/liquide et solide, par exemple un ballon évaporateur, ainsi que des moyens de séparation liquide/solide, par exemple un décanteur, un hydrocyclone, ou un filtre.

15 Selon un premier mode, au moins une partie de la phase liquide concentrée en catalyseur est directement recyclée dans le réacteur triphasique.

Selon un deuxième mode, au moins une partie de la phase liquide concentrée en catalyseur est soumise à des séparations supplémentaires tel qu'un décanteur dans lequel on obtient par décantation : dans sa sortie inférieure une phase liquide
20 concentrée en catalyseur, et dans sa sortie supérieure une phase liquide clarifiée contenant notamment les composés C9+ et une faible quantité de solides non décantés. La phase liquide concentrée en catalyseur est recyclée dans le réacteur triphasique.

Avant ce recyclage, tout ou partie de la phase concentrée en catalyseur peut être
25 soumise à une régénération et/ou réjuvenation du catalyseur dans les conditions décrites ci-dessus.

La phase liquide clarifiée contenant notamment les composés C9+ est évacuée, éventuellement après une filtration, permettant ainsi de réduire le débit de la charge de l'étape d'hydrodésulfuration.

5 La phase gazeuse C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée est avantageusement chauffée et introduite dans le réacteur d'hydrodésulfuration, de préférence en présence de la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène issue du réacteur triphasique.

10 L'hydrodésulfuration (HD2) est effectuée dans des conditions opératoires connues par l'homme du métier. On opère généralement à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, plus préférentiellement entre 0,7 et 5, et de préférence entre 1 et 2. L'hydrodésulfuration est généralement mise en œuvre à une température allant de 0°C à 500°C, de préférence allant de 100 à 450°C, et de préférence allant de 200 à 400°C.

15 La pression est de préférence comprise entre 2 et 8 MPa, plus préférentiellement comprise entre 2,5 et 7,5 MPa et encore plus préférentiellement comprise entre 3 et 7 MPa.

20 La vitesse volumique horaire globale (VVH), définie comme le rapport du débit volumique de la charge fraîche à 15°C sur le volume total du catalyseur, est généralement de 0,1 h⁻¹ à 80 h⁻¹, de préférence de 0,4 h⁻¹ à 40 h⁻¹ et encore plus préférentiellement comprise entre 0,5 et 5 h⁻¹.

25 Le catalyseur utilisé dans l'hydrodésulfuration est un catalyseur connu par l'homme du métier. Le catalyseur est généralement un catalyseur supporté ayant une phase active comprenant un métal du groupe VIB et/ou groupe VIII, de type NiMo ou CoMo, ou encore NiW ou CoW. Le catalyseur est généralement utilisé sous forme sulfuré. Le catalyseur comprend notamment un support poreux formé d'au moins un oxyde simple choisi parmi l'alumine (Al₂O₃), la silice (SiO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), la cérine (CeO₂) et la zircone (ZrO₂). De manière préférée, ledit support est choisi parmi les alumines, les silices et les silices-alumines.

Le support poreux peut notamment se présenter sous forme de billes, d'extrudés (par exemples trilobes ou quadrilobes), de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage. De manière très avantageuse, le support se présente sous forme de billes ou
5 d'extrudés.

Typiquement, pour une mise en œuvre en réacteur en lit fixe, la taille du catalyseur utilisé dans l'hydrodésulfuration est de l'ordre de quelques millimètres, généralement supérieure à 1 mm, généralement entre 1,5 et 4 mm.

L'effluent sortant du réacteur d'hydrodésulfuration est chaud et permet de réchauffer
10 par un échangeur de chaleur la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée (C8-) issue de l'évaporateur.

L'effluent ainsi refroidi est ensuite avantageusement soumis à une séparation permettant de séparer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et les produits légers de la réaction, d'une phase liquide comprenant notamment les
15 aromatiques recherchés. Une partie de la phase liquide comprenant les aromatiques peut être utilisée en tant que trempe liquide dans le réacteur d'hydrodésulfuration.

La phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi est avantageusement purifiée et recyclée dans le réacteur d'hydrodésulfuration (HD2). Selon une autre variante, la phase comprenant l'hydrogène purifié peut également être recyclée dans le réacteur
20 triphasique (HD1).

La figure 2 illustre le procédé selon l'invention selon cette deuxième variante.

La charge liquide comprenant une essence de pyrolyse (1) est mélangée avec une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène (3). Le mélange est ensuite introduit via la ligne (5) dans le réacteur triphasique (7) dans lequel se trouve un catalyseur
25 d'hydrogénation sélective sous forme de particules finement divisées. La charge liquide et la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène peuvent aussi être injectées séparément dans le réacteur, sans mélange préalable.

Avantageusement, le réacteur triphasique (7) comprend un échangeur de chaleur (9) qui fonctionne de la même manière que celle décrite pour la figure 1.

En tête du réacteur (7), une ligne (63) permet d'évacuer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et éventuellement des produits légers de la réaction d'hydrogénation sélective (coupe C₅).

Une ligne (33) permet d'évacuer la suspension du réacteur qui est introduite dans une zone de séparation Z (cadre de ligne pointillée dans la figure 2) comprenant par exemple un évaporateur (65), un décanteur (41) et un filtre (45). Avantageusement, tel qu'illustré à la figure 2, la suspension est introduite par la ligne (33) dans un évaporateur (65) lequel est chauffé par un moyen de chauffage (67), par exemple un fluide caloporteur tel que l'eau sous pression, de l'huile, ou tout autre composé stable à la température requise dans l'évaporateur. L'évaporateur (65) permet de vaporiser la phase C₈- au moins partiellement sélectivement hydrogénée, et est avantagement dimensionné sous la forme d'un ballon permettant d'effectuer une séparation de la phase gazeuse C₈- au moins partiellement sélectivement hydrogénée, et éventuellement de l'hydrogène non réagi et des produits légers de la réaction, évacués par la ligne (23), d'une phase liquide concentrée en catalyseur contenant en outre des composés plus lourds (C₉+) qui est évacuée par la ligne (69). L'équipement (65) permettant d'effectuer la séparation du flux (33) peut, selon une autre variante, se composer de deux équipements distincts : un évaporateur et un séparateur gaz / liquide.

Selon une première variante, au moins une partie de la phase concentrée en catalyseur évacuée de l'évaporateur (65) par la ligne (69) est réintroduite directement via les lignes (53) et (57) dans le réacteur par un moyen équipement (55), tel que par exemple une pompe. La phase concentrée en catalyseur peut être injectée en mélange avec la charge liquide et/ou la phase gazeuse contenant de l'hydrogène (tel qu'exemplifié) sur la figure 2 ou séparément.

Selon une deuxième variante, au moins une partie de la phase concentrée en catalyseur évacuée de l'évaporateur (65) par la ligne (47) est dirigée vers un

décanteur (41) dans lequel on obtient par décantation : dans sa sortie inférieure (53) une phase liquide concentrée en catalyseur, et dans sa sortie supérieure (43) une phase liquide clarifiée contenant notamment les composés C₉₊ et une faible quantité de solides non décantés. La phase liquide concentrée en catalyseur est évacuée du fond du décanteur par la ligne (53) et est éventuellement mélangée avec la phase concentrée en catalyseur arrivant via la ligne (69). Cette dernière phase est pompée au moyen de l'équipement (55), tel que par exemple une pompe, puis est ensuite réintroduite dans le réacteur via la ligne (57).

Avantageusement, tout ou partie de la phase concentrée en catalyseur peut être soutirée par la ligne (59) afin d'enlever du catalyseur (usé) et/ou de procéder à une régénération et/ou réjuvenation du catalyseur.

Le catalyseur régénéré et/ou réjuvené peut ensuite être réintroduit via la ligne (61). Si besoin, du catalyseur frais peut également être introduit via la ligne (61).

La phase liquide clarifiée contenant notamment les composés C₉₊ et une faible quantité de solides non décantés est évacuée de la partie supérieure du décanteur par la ligne (43), traverse éventuellement un filtre (45) afin d'éliminer les éventuelles particules de catalyseur restantes (et les gommages) puis est évacuée via la ligne (47).

La phase gazeuse C₈₋ au moins partiellement sélectivement hydrogénée évacuée par la ligne (23) est mélangée avec la phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et éventuellement des produits légers de la réaction d'hydrogénation sélective (coupe C₅₋), puis traverse avantageusement un échangeur de chaleur (71), puis un four (73) afin de la réchauffer.

Cette phase gazeuse C₈₋ est ensuite introduite via la ligne (75) dans le réacteur d'hydrodésulfuration (77) en lit fixe dans lequel s'effectue l'hydrogénation des composés sulfurés mais aussi l'hydrogénation quasi complète des oléfines restantes. L'effluent du réacteur d'hydrodésulfuration sortant via la ligne (79) est dirigé vers l'échangeur de chaleur (71) afin de refroidir l'effluent tout en préchauffant la phase gazeuse C₈₋.

- L'effluent du réacteur d'hydrodésulfuration ainsi refroidi est ensuite dirigé vers un condenseur (81) entraînant la condensation d'une partie des composés les plus lourds, qui sont séparés dans un ballon séparateur (83). Ce ballon permet de séparer une phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi et les produits non-
- 5 condensable de la réaction, évacuée par la ligne (85), d'une phase liquide comprenant le produit recherché, notamment une coupe riche en aromatiques, recherchés, évacuée par la ligne (87). Une partie de la phase liquide comprenant les aromatiques peut être utilisée en tant que trempe liquide dans le réacteur d'hydrodésulfuration, avantageusement injectée entre deux lits fixes via la ligne (89).
- 10 La phase gazeuse comprenant l'hydrogène non réagi de la ligne (85) est avantageusement soumise à une purification (91), par exemple un lavage aux amines, afin de se débarrasser de l'H₂S formé et d'autres impuretés produites lors de l'hydrodésulfuration. La phase gazeuse comprenant l'hydrogène purifié est
- 15 introduite via la ligne (63) dans le réacteur d'hydrodésulfuration. Selon une autre variante, la phase comprenant l'hydrogène purifié peut également être recyclée dans le réacteur triphasique (non représentée).

Exemples

Exemple 1 selon l'art antérieur

- 20 Cet exemple selon l'art antérieur illustre un procédé d'hydrogénation sélective effectué en lit fixe employant deux réacteurs en parallèle et dans lequel un seul réacteur est utilisé pendant que l'autre réacteur est réactivé ou régénéré.

- 25 Une charge d'essence de pyrolyse « PyGas » ayant une valeur MAV de 210 (MAV pour Maleic Anhydride Value selon la terminologie anglo-saxonne, mesure en teneur en dioléfines) et un indice de brome de 81 (mesure en teneur en oléfines), contenant 2,5% de styrène (et 6% de composés styréniques C9+), a été traitée par un procédé d'hydrogénation selon l'art antérieur, dans les conditions opératoires suivantes :

- Débit de charge : 175 t/h
- Composition de la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène: 95% H₂, 5% CH₄
- Débit total d'hydrogène : 3,5 t/h (H₂+CH₄)
- 5 - VVH, définie comme le rapport du débit volumique de charge fraîche à 15°C au volume de lit catalytique : 1,5h⁻¹
- Volume de catalyseur de 97 tonnes dans un réacteur de 3300 mm diamètre (1° réacteur principal, catalyseur actif)
- Réserve de catalyseur de 97 tonnes dans un réacteur de 3300 mm diamètre
- 10 (2° réacteur principal, catalyseur inactif)
- Débit de recycle : 300 t/h
- Débit de trempe : 300 t/h
- Pression absolue en entrée réacteur : 3 MPa (30 bars)
- Température en entrée réacteur : 60°C
- 15 - Température moyenne dans le réacteur : 100°C

L'objectif dans cet exemple est d'abaisser la teneur en styrène (et a fortiori la plupart des dioléfines qui sont plus faciles à hydrogéner) à 0,5 %pds en sortie du réacteur. On obtient en sortie une MAV de 1, et un IBr de 40.

20 Dans ce mode de réalisation, un seul réacteur est utilisé pour l'hydrogénation. 100% de la conversion souhaitée en styrène doit donc être effectuée dans ce réacteur.

Le procédé selon le présent exemple nécessite donc une masse de 194 tonnes de catalyseur frais, répartie sur deux réacteurs de 97 tonnes, pour traiter la charge aux spécifications désirées. La durée de cycle estimée du catalyseur étant de 6 mois, les 194 tonnes de catalyseurs répartis sur deux réacteurs permettent un traitement de la

25 charge pendant un an.

Exemple 2 selon l'invention

La même charge oléfinique que celle traitée dans l'exemple 1 (comparatif) a été traitée par un procédé d'hydrogénation selon l'invention, comprenant un réacteur triphasique dit « slurry » avec une boucle de recycle sur laquelle est opéré un moyen
5 de séparation liquide/solide permettant de récupérer l'effluent partiellement hydrogéné sélectivement. Une masse de catalyseur inférieure de 90% (9 t au lieu de 97 t) à celle utilisée dans les réacteurs de l'exemple 1 est présente dans le réacteur triphasique, mise en mouvement par les flux d'essence de pyrolyse frais et partiellement hydrogéné, et de gaz constitué partiellement d'hydrogène, à des
10 vitesses superficielles de gaz et de liquide respectivement de 10 et de 5 cm/s. Du catalyseur frais et/ou réjuvéné et/ou régénéré est introduit à hauteur de 9 t/an. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Débit de charge : 175 t/h
- Composition de la phase gazeuse comprenant de l'hydrogène: 95% H₂, 5%
15 CH₄
- Débit total d'hydrogène : 5 t/h (H₂+CH₄)
- VVH, définie comme le rapport du débit volumique de charge fraîche à 15°C au volume de zone réactionnelle : 4 h⁻¹
- Masse de catalyseur de 9 tonnes dans un réacteur de 2000 mm diamètre (1°
20 réacteur principal, catalyseur actif)
- Réserve de catalyseur de 9 tonnes pour l'appoint/régénération de catalyseur sur une durée de 12 mois
- Débit de recycle : 140 t/h
- Pression absolue en entrée réacteur : 3 MPa (30 bars)
- 25 - Température en entrée réacteur : 60°C
- Température moyenne dans le réacteur : 140°C

L'objectif dans cet exemple est de maintenir une performance équivalente à celle de l'exemple 1) en terme d'hydrogénation des dioléfines (MAV), et en particulier du styrène, dont la teneur doit être inférieure à 0,5%pds en sortie. A iso-performance on permet grâce à cette technologie une meilleure utilisation du catalyseur car tous les sites actifs sont utilisés pour la réaction, et la meilleure maîtrise thermique permet d'opérer à des températures plus élevées (140 contre 100°C en moyenne) sans crainte d'emballement thermique.

De plus, tout en obtenant la même MAV de sortie que l'exemple 1), on obtient un IBr plus faible : 30 contre 40 dans l'exemple 1), ce qui correspond à une déoléfination 13% meilleure. Ainsi l'étape suivante de déoléfination et désulfuration (HD2) est facilitée de 25%.

Par ailleurs, le fonctionnement en continu inhérent à la technologie de l'exemple 2) permet d'étendre la durée de cycle, car celle-ci n'est pas limitée par la désactivation du catalyseur, contrairement à l'exemple 1).

Les avantages de ce procédé d'hydrogénation sélective d'une charge comportant une essence de pyrolyse effectué dans un réacteur triphasique sont donc nombreux puisqu'il permet :

- Une réduction de plus de 90% de la charge catalytique (18 tonnes annuelles contre 194 tonnes annuelles pour le procédé classique) ;
- Une forte réduction du nombre et de la taille des réacteurs (1 réacteur triphasique de 2000mm de diamètre contre 2 réacteurs à lit fixe de 3300 mm de diamètre) ;
- Une température de réacteur isotherme et maîtrisée par la circulation des fluides, et par l'échangeur de chaleur interne ;
- Une déoléfination 13% meilleure dans l'exemple 2 en comparaison de l'exemple 1.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrogénation sélective d'une charge liquide comprenant une essence de pyrolyse en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène caractérisé en ce que l'on opère dans un réacteur triphasique en présence d'un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide, ledit procédé étant opéré à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 10, à une température comprise entre 0°C et 200°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) définie comme le rapport du débit volumique de la charge à 15°C sur le volume total de la zone réactionnelle, comprise entre 0,5 h⁻¹ et 100 h⁻¹ et à une pression comprise entre 1 MPa et 6,5 MPa.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur d'hydrogénation sélective à une taille comprise entre 1 et 1000 µm.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la vitesse superficielle de liquide V_{sl} de la phase liquide est comprise entre 1 mm/s et 10 m/s.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la concentration en catalyseur dans le réacteur triphasique par rapport à la charge est comprise entre 5% et 40 % pds.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel est effectuée à un ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 1 et 2, à une température comprise entre 80°C et 180°C, à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise entre 1 h⁻¹ et 6 h⁻¹ et à une pression comprise entre 2 MPa et 6 MPa.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un métal du groupe VIII sur un support poreux formé d'au moins un oxyde.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant les étapes suivantes :
 - a) on introduit en continu ladite charge liquide et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
 - b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène,
 - c) on soutire du réacteur une suspension et on l'introduit dans une zone de séparation de manière à séparer une phase contenant l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée et une phase concentrée en catalyseur.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la séparation de la suspension de l'étape c) comprend une décantation.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant les étapes suivantes :
 - a) on introduit en continu ladite charge liquide et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène dans un réacteur triphasique contenant un catalyseur d'hydrogénation sélective dispersé dans la phase liquide,
 - b) on soutire en tête du réacteur une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène,
 - c) on soutire du réacteur une suspension et on l'introduit dans une zone de séparation de manière à séparer une phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée et une phase concentrée en catalyseur.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la séparation de la suspension de l'étape c) comprend une évaporation.
11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, dans lequel au moins une partie de la phase concentrée en catalyseur est recyclée dans le réacteur triphasique.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, dans lequel l'essence de pyrolyse au moins partiellement sélectivement hydrogénée ou la phase C8- au moins partiellement sélectivement hydrogénée est/sont soumise à une hydrodésulfuration effectuée en phase gazeuse dans un réacteur en lit fixe en présence d'une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodésulfuration.

1/2

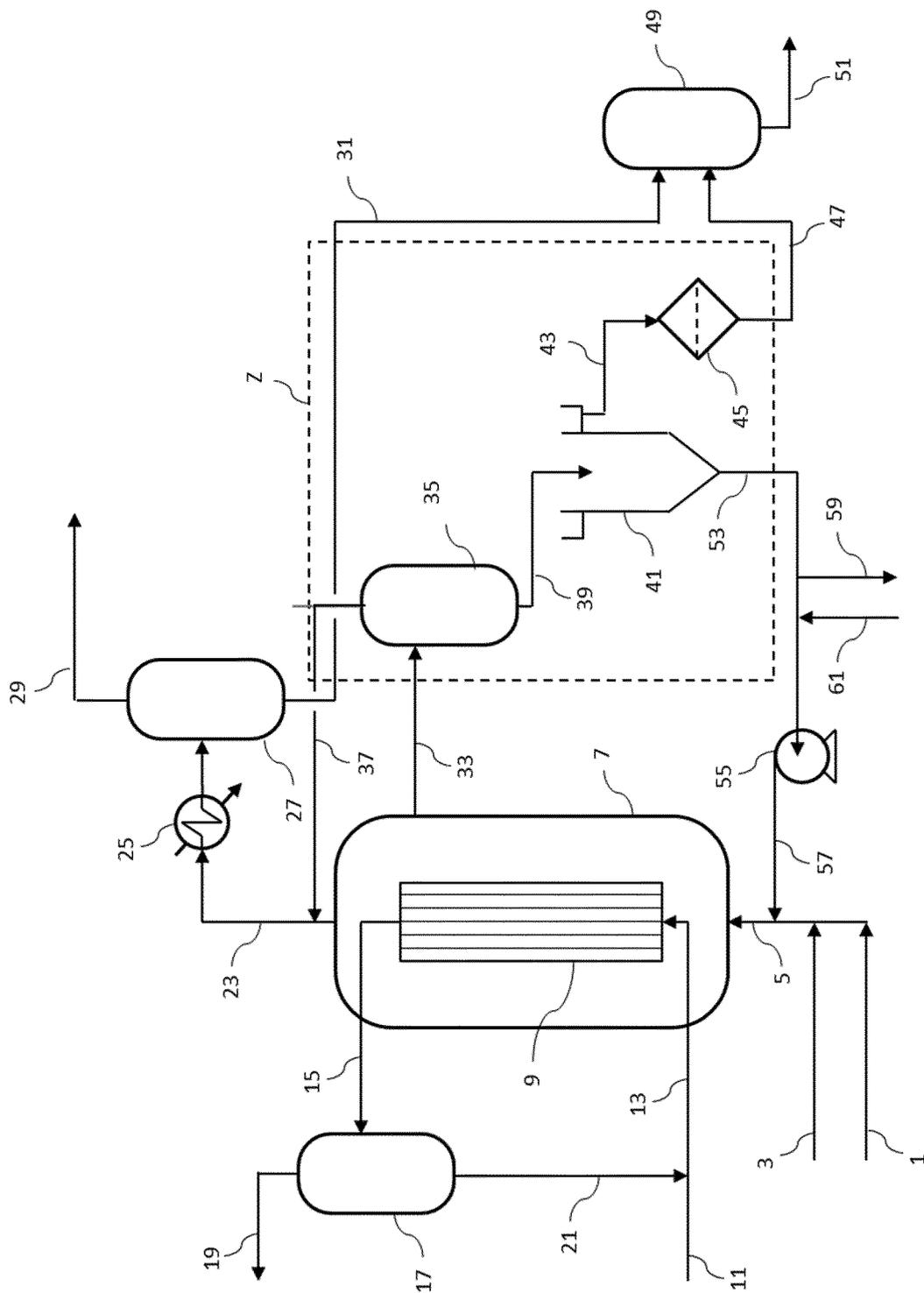


Figure 1

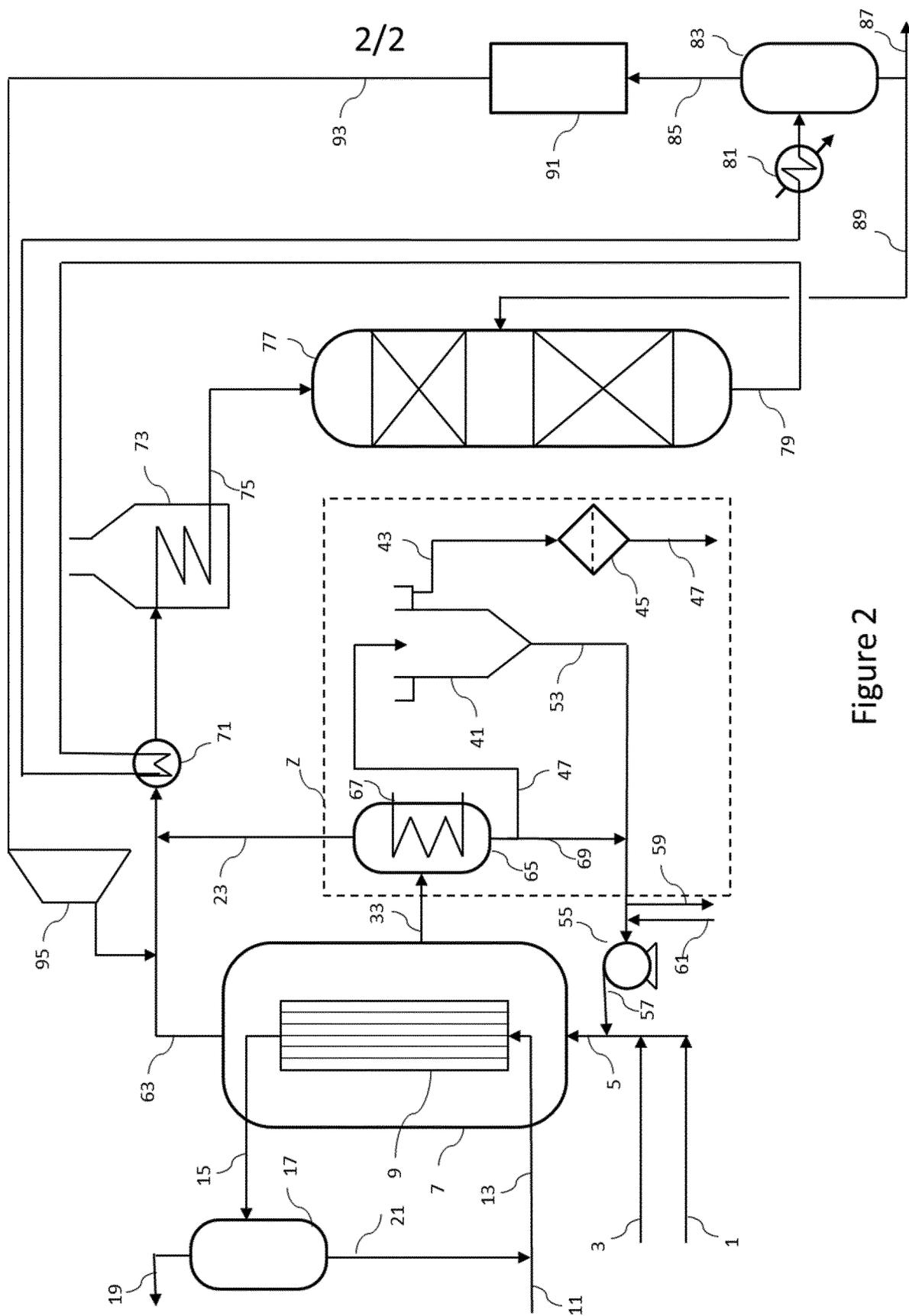


Figure 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 827517
FR 1657213

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 103 805 253 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; SINOPEC FUSHUN RES INST PET) 21 mai 2014 (2014-05-21) * alinéas [0020], [0028], [0030]; revendications 1,3,4,6,8,11 *	1-12	C10G45/32 C10G45/02 C10G65/04
A	US 2013/211163 A1 (DIEHL FABRICE [FR] ET AL) 15 août 2013 (2013-08-15) * le document en entier *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 avril 2017		Gzil, Piotr	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1657213 FA 827517**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-04-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103805253	A	21-05-2014	AUCUN	

US 2013211163	A1	15-08-2013	BR 112013002162 A2	20-09-2016
			EP 2598613 A1	05-06-2013
			FR 2963359 A1	03-02-2012
			KR 20130099017 A	05-09-2013
			US 2013211163 A1	15-08-2013
			WO 2012022849 A1	23-02-2012
