Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2079196 C 2003/05/27

(11)(21) 2 079 196

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1992/09/25

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1993/03/27

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2003/05/27

(30) Priorité/Priority: 1991/09/26 (91/11979) FR

(51) Cl.Int.^{5}/Int.Cl.^{5} C10G 45/02, C10G 45/04

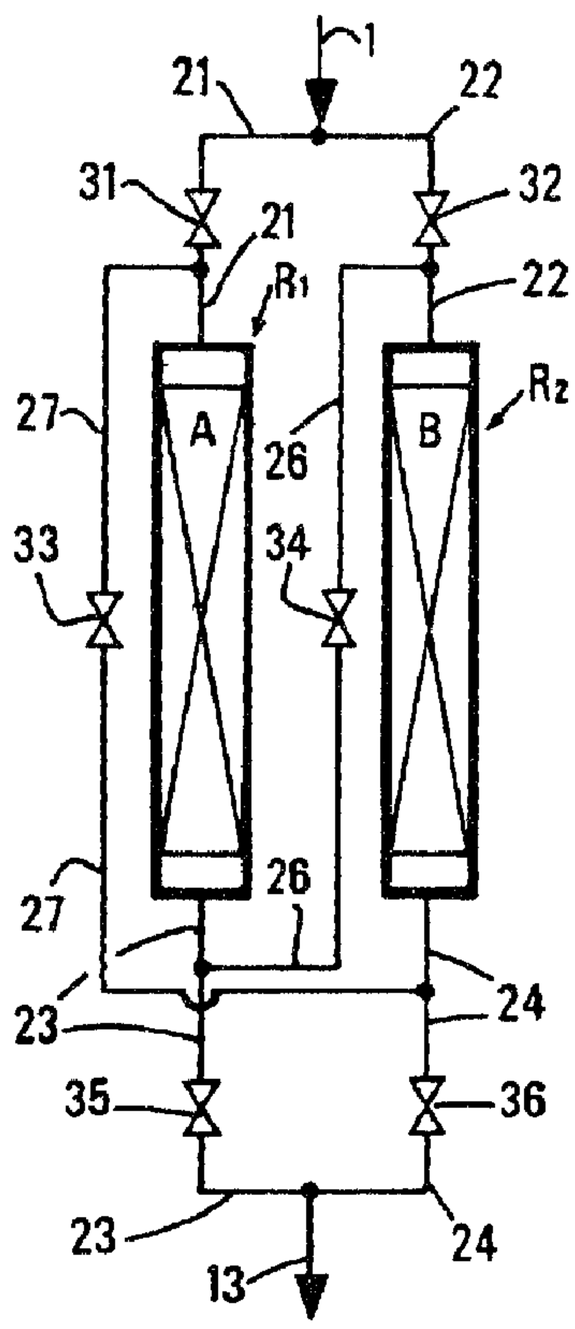
(72) Inventeurs/Inventors:
MOREL, FREDERIC, FR;
RENARD, PIERRE, FR;
ESPEILLAC, MARCELLIN, FR

(73) Propriétaire/Owner:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT D'UNE FRACTION LOURDE D'HYDROCARBURES EN VUE DE LA RAFFINER ET DE LA CONVERTIR EN FRACTIONS PLUS LEGERES

(54) Title: HYDROTREATING PROCESS FOR REFINING HEAVY OIL FRACTIONS AND CONVERTING THEM INTO LIGHT FRACTIONS



(57) Abrégé/Abstract:
Procédé d'hydrotraitement en au moins deux étapes d'une fraction lourde d'hydrocarbures contenant des asphaltènes, des impuretés soufrées et des impuretés métalliques comprenant une première étape d'hydrodémétallation, une deuxième étape subséquente d'hydro-désulfuration dans lequel l'étape d'hydrodémétallation comprend une ou plusieurs zones

CA 2079196 C 2003/05/27

(11)(21) 2 079 196

(13) C

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):
d'hydrodémétallation en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodémétallation (A) et (B) également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après. Le procédé comprend les étapes suivantes : a) une étape dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles, b) une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et:ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et c) une étape durant laquelle les zones de garde (A) et (B) sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde. Le procédé peut comprendre une étape préalable d'hydroviscoréduction et éventuellement une étape finale de désasphaltage à l'aide d'un solvant.

2079196

PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT D'UNE FRACTION LOURDE D'HYDROCARBURES EN VUE DE LA RAFFINER ET DE LA CONVERTIR EN FRACTIONS PLUS LEGERES

Invention de Frédéric MOREL, Pierre RENARD et Marcellin ESPEILLAC

PRECIS DE LA DIVULGATION

Procédé d'hydrotraitement en au moins deux étapes d'une fraction lourde d'hydrocarbures contenant des asphaltènes, des impuretés soufrées et des impuretés métalliques comprenant une première étape d'hydrodémétallation, une deuxième étape subséquente d'hydro-désulfuration dans lequel l'étape d'hydrodémétallation comprend une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodémétallation (A) et (B) également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après. Le procédé comprend les étapes suivantes : a) une étape dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles, b) une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et:ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et c) une étape durant laquelle les zones de garde (A) et (B) sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde. Le procédé peut comprendre une étape préalable d'hydroviscoréduction et éventuellement une étape finale de désasphaltage à l'aide d'un solvant.

Figure 4A à publier.

La présente invention concerne le raffinage et la conversion de fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autres des asphaltènes et des impuretés soufrées et métalliques, tels que les résidus atmosphériques, les résidus sous-vide, les huiles désasphaltées, les brais, les asphaltes en mélange avec un distillat aromatique, les hydrogénats de charbon, les huiles lourdes de toute origine et en particulier issues de sables ou schistes bitumineux. Elle concerne en particulier le traitement de charges liquides.

Les charges pouvant être traitées selon l'invention renferment habituellement au moins 100 ppm en poids de métaux (nickel et/ou vanadium), au moins 1 % en poids de soufre, et au moins 2 % en poids d'asphaltènes.

L'objectif de l'hydrotraitement catalytique de ces charges est à la fois de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement leur teneur en asphaltènes, métaux, soufre et autres impuretés tout en améliorant le rapport hydrogène sur carbone (H/C) et tout en les transformant plus ou moins partiellement en coupes plus légères, les différents effluents ainsi obtenus pouvant servir de bases à la production de fioul de bonne qualité, de gazole et d'essence, ou de charges pour d'autres unités comme le cracking de résidus.

Le problème posé par l'hydrotraitement catalytique de ces charges vient de ce que ces impuretés se déposent petit à petit sur le catalyseur sous forme de métaux et de coke, et tendent à désactiver et a colmater rapidement le système catalytique, ce qui nécessite un arrêt pour son remplacement.

Les procédés d'hydrotraitement de ce type de charges doivent donc être conçus de façon à permettre un cycle d'opération le plus long possible sans arrêter l'unité, l'objectif étant d'atteindre au minimum un an de cycle d'opération, soit onze mois minimum de marche continue plus un mois d'arrêt maximum pour le remplacement de tout le système catalytique.

Divers traitements de ce type de charges existent. Ces traitements ont été effectués jusqu'à présent :

- soit dans des procédés à lits fixes de catalyseur (par exemple le procédé HYVAHL-F de Total et l'Institut Français du Pétrole),

- soit dans des procédés comportant au moins un réacteur permettant le remplacement quasi continu du catalyseur (comme par exemple le procédé à lit mobile HYVAHL-M de l'Institut Français du Pétrole et Total).

Le procédé de la présente invention est un perfectionnement aux procédés en lits fixes de catalyseur. En effet, dans de tels procédés (voir figure 1), la charge arrivant par la ligne 1, circule à travers plusieurs réacteurs à lit fixe disposés en série, le ou les premiers réacteurs 26 ou 27 étant utilisés pour y réaliser surtout l'hydrodémétallation de la charge (étape dite d'HDM) ainsi qu'une partie de l'hydrodésulfuration, le ou les derniers réacteurs 28 ou 29 étant utilisés pour y réaliser le raffinage profond de la charge, et en particulier l'hydrodésulfuration (étape dite d'HDS). Les effluents sont soutirés du dernier réacteur d'HDS 29 par la conduite 21.

Dans de tels procédés on utilise le plus souvent des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape, sous des conditions opératoires moyennes de 150 à 200 bars environ en pression, et de 370 à 420 °C environ en température.

Pour l'étape d'HDM, le catalyseur idéal doit être apte à traiter des charges riches en asphaltènes, tout en ayant un haut pouvoir démétallisant associé à une haute capacité de rétention en métaux et une grande résistance au cokage. La demanderesse a développé un tel catalyseur sur un support macroporeux particulier (à structure "en oursin") qui lui confère précisément les qualités recherchées dans cette étape (brevets EP-B-113297 et EP-B-113284) :

- Taux de démétallation d'au moins 80 % à 90 % dans l'étape d'HDM ;

- Capacité de rétention en métaux supérieure à 60 % par rapport au poids du catalyseur neuf, ce qui permet d'obtenir des cycles d'opération plus longs ;

- Grande résistance au cokage même à des températures supérieures à 400 °C ce qui contribue à l'allongement de la durée des cycles souvent limités par l'augmentation de la perte de charge et la perte d'activité dues à la production de coke, et ce qui permet de réaliser l'essentiel de la conversion thermique dans cette étape.

Pour l'étape d'HDS, le catalyseur idéal doit avoir un fort pouvoir hydrogénant de façon à réaliser un raffinage profond des produits : désulfuration, poursuite de la démétallation abaissement du carbone Conradson et de la teneur en asphaltènes. La demanderesse a développé un tel catalyseur (brevets EP-B-113297 et EP-B-113284) particulièrement bien adapté aux traitements de ce type de charge.

L'inconvénient de ce type de catalyseur à haut pouvoir hydrogénant est qu'il se désactive rapidement en présence de métaux ou de coke. C'est pourquoi en associant un catalyseur approprié d'HDM, apte à fonctionner à température relativement élevée pour réaliser l'essentiel de la conversion et de la démétallation, avec un catalyseur approprié d'HDS, qui étant protégé des métaux et des autres impuretés par le catalyseur d'HDM, peut être opéré à température relativement basse ce qui va dans le sens d'une hydrogénation profonde et de la limitation du cokage, on obtient finalement des performances globales de raffinage supérieures à celles obtenues avec un seul système catalytique ou à celles obtenues avec un agencement similaire HDM/HDS utilisant un profil de température croissant qui conduit au cokage rapide du catalyseur d'HDS.

L'intérêt des procédés en lits fixes est qu'on obtient de hautes performances en raffinage grâce à la grande efficacité catalytique des lits fixes. Par contre au-dessus d'une certaine teneur en métaux de la charge (par exemple 100 à 150 ppm), bien qu'utilisant les meilleurs systèmes catalytiques, on s'aperçoit que les performances mais surtout la durée d'opération de ces procédés deviennent insuffisantes : les réacteurs (notamment le premier réacteur d'HDM) se chargent rapidement en métaux et donc se désactivent ; pour compenser cette désactivation, on augmente les températures ce qui favorise la formation de coke et l'augmentation des pertes de charge ; par ailleurs il est connu que le premier lit catalytique est susceptible de se colmater assez rapidement à cause des asphaltènes et sédiments contenus dans la charge ou suite à un incident opératoire.

Il s'ensuit donc qu'on est conduit à arrêter l'unité au minimum tous les 3 à 6 mois pour remplacer les premiers lits catalytiques désactivés ou colmatés, cette opération pouvant durer jusqu'à 3 semaines ce qui réduit d'autant le facteur opératoire de l'unité.

On a cherché à résoudre ces inconvénients des agencements en lits fixes de différentes manières.

On a ainsi pensé à installer un ou plusieurs réacteurs en lit mobile 24-A en tête de l'étape HDM (voir par exemple la figure 2) (Brevets US-A-3910834 ou GB-B-2124252). Ces lits mobiles peuvent marcher à co-courant (procédé HYCON de SHELL par exemple) ou à contre-courant (procédé HYVAHL-M commercialisé par la demanderesse par exemple). De la sorte on protège ainsi les réacteurs en lits fixes en effectuant une partie de la démétallation et en filtrant les particules contenues dans la charge pouvant conduire au colmatage. De plus le remplacement quasi-continu du catalyseur dans ce ou ces réacteurs en lit mobile (soutirage du catalyseur usé par la conduite 61, catalyseur frais introduit par la conduite 60) évite l'arrêt de l'unité tous les 3 à 6 mois.

L'inconvénient de ces technologies en lit mobile est que finalement leurs performances et efficacité sont plutôt inférieures à celles de lits fixes de même taille, qu'elles entraînent une attrition du catalyseur qui circule pouvant conduire, au bouchage des lits fixes situés en aval, et que surtout aux conditions opératoires utilisées les risques de cokage et donc de formation d'agglomérats de catalyseur sont loin d'être négligeables sur ces charges lourdes, notamment en cas d'incidents, ce qui peut empêcher la circulation du catalyseur soit dans le réacteur, soit dans les lignes de soutirage de catalyseur usé, et finalement entraîner l'arrêt de l'unité pour nettoyage du réacteur et des lignes de soutirage.

Pour conserver les excellentes performances des lits fixes tout en maintenant un facteur opératoire acceptable, on a aussi pensé à ajouter un réacteur de garde en lit fixe (vitesse spatiale VVH = 2 à 4) devant les réacteurs d'HDM (brevets US-A-4118310 et US-A-3968026). Le plus souvent ce réacteur de garde 24 peut être court-circuité par utilisation notamment d'une vanne 31 (voir figure 3). On obtient ainsi une protection temporaire des réacteurs principaux contre le colmatage. Quand le réacteur de garde est colmaté on le court-circuite, mais alors, le réacteur principal qui le suit (26) peut à son tour se colmater et conduire à l'arrêt de l'unité. De plus la faible taille de ce réacteur de garde (24) n'assure pas une forte démétallisation de la charge et protège donc mal les réacteurs principaux d'HDM (réacteurs 26 et 27) contre le dépôt de métaux dans le cas de charges riches en métaux (plus de 150 ppm). Il s'ensuit une désactivation accélérée de ces réacteurs conduisant à des arrêts trop rapides de l'unité, donc à des facteurs opératoires toujours insuffisants.

Dans la présente invention on a finalement découvert que, pour associer les hautes performances du lit fixe avec un facteur opératoire élevé pour le traitement de charges à teneurs élevées en métaux (100 à 1500 ppm mais le plus souvent de 150 à 1400 et préférentiellement 300 à 1350 ppm), une excellente méthode consiste en un procédé d'hydrotraitement en au moins deux étapes d'une fraction lourde d'hydrocarbures contenant des asphaltènes, des impuretés soufrées et des impuretés métalliques dans lequel au cours de la première étape dite d'hydrodémétallation on fait passer, dans des conditions d'hydrodémétallation, la charge d'hydrocarbures et d'hydrogène sur au moins un catalyseur d'hydrodémétallation, puis au cours de la deuxième étape subséquente on fait passer, dans des conditions d'hydrodésulfuration, l'effluent de la première étape sur au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration caractérisé en ce que l'étape d'hydrodémétallation comprend une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodémétallation également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après et en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

b) une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et

c) une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde.

Le procédé selon l'invention comprend une première variante dans laquelle durant l'étape c) les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) étant reconnectée de manière à ce que sa connection soit identique à celle qu'elle avait avant qu'elle ne soit court-circuitée durant l'étape b).

Le procédé selon l'invention comprend une deuxième variante, qui constitue la forme préférée de réalisation de la présente invention, comprenant les étapes suivantes :

a) une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de la zone de garde la plus en amont par rapport au sens global de circulation de la charge traitée,

b) une étape, durant laquelle la charge pénètre directement dans la zone de garde se situant immédiatement après celle qui était la plus en amont au cours de l'étape précédente et durant laquelle la zone de garde qui était la plus en amont au cours de l'étape précédente est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et

c) une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée de manière à être en aval de l'ensemble des zones de gardes et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de la zone de garde qui est, au cours de cette étape, la plus en amont par rapport au sens global de circulation de la charge traitée.

Dans la réalisation préférée du procédé de la présente invention la zone de garde la plus en amont dans le sens global de circulation de la charge se charge progressivement en métaux, coke, sédiments et autres impuretés diverses et est déconnectée dès que souhaitée mais le plus souvent lorsque le catalyseur qu'elle contient est pratiquement saturé en métaux et impuretés diverses.

Dans une forme préférée de réalisation de la présente invention on utilise une section de conditionnement particulière permettant la permutation en marche de ces zones de garde, c'est-à-dire sans arrêter le fonctionnement de l'unité : tout d'abord, un système qui fonctionne à pression modérée (de 10 à 50 bars mais de préférence de 15 à 25 bars) permet d'assurer les opérations suivantes sur le réacteur de garde déconnecté : lavage, stripage, refroidissement, avant déchargement du catalyseur usé ; puis chauffage et sulfuration après chargement du catalyseur frais ; ensuite un autre système de pressurisation/ dépressurisation et de robinets-vannes de technologie appropriée permet effectivement de

permuter ces zones de garde sans arrêter l'unité, c'est-à-dire sans affecter le facteur opératoire, puisque toutes les opérations de lavage, stripage, déchargement du catalyseur usé, rechargement du catalyseur frais, chauffage, sulfuration se font sur le réacteur ou zone de garde déconnecté.

Les réacteurs de l'unité d'hydrotraitement fonctionnent le plus souvent avec les vitesses spatiales horaires suivantes (VVH) :

	VVH (h^{-1}) gamme large	VVH (h^{-1}) gamme préférentielle
Etape totale d'HDM : (incluant les réacteurs de garde)	0,2 -0,5	0,3 -0,4
Etape totale d'HDS :	0,2 -0,5	0,3 -0,4
Globalement (HDM + HDS) :	0,10-0,50	0,15-0.30

La caractéristique préférée de l'invention consiste ici à opérer les zones ou réacteurs de garde en service à une VVH globale d'environ 0,1 à 2,0 et le plus souvent d'environ 0,2 à 1,0, à la différence d'autres procédés utilisant des réacteurs de garde de plus petite taille, notamment celui décrit dans le brevet US-A-3968026 où l'on utilise des réacteurs de garde de plus petite taille. La valeur de VVH de chaque réacteur de garde en fonctionnement est de préférence d'environ 0,5 à 4 et le plus souvent d'environ 1 à 2. La valeur de VVH globale des réacteurs de garde et celle de chaque réacteur est choisie de manière à réaliser le maximum d'HDM tout en contrôlant la température de réaction (limitation de l'exothermicité).

Dans une forme préférée de réalisation du procédé selon la présente invention chacun des réacteurs desdites zones de garde a sensiblement le même volume que chacun des réacteurs de la ou des zones hydrodémétallation.

On s'est en effet aperçu qu'en utilisant les catalyseurs d'HDM/HDS appropriés, et de préférence ceux de la demanderesse (Brevets EP-B-113297 et EP-B-113284) et les particularités de l'invention décrites ci-dessus, on obtenait :

- 50 % et plus d'HDM de la charge à la sortie des réacteurs de garde (et plus précisément de 50 à 92 % d'HDM) grâce à la VVH choisie et l'efficacité du catalyseur d'HDM, contrairement aux techniques de l'art antérieur qui ne permettaient pas de dépasser 35 % environ d'HDM dans le réacteur de garde. De plus, grâce à la haute capacité de rétention en métaux de ce catalyseur (plus de 60 % en poids de métaux déposés par rapport au poids du catalyseur neuf) la fréquence moyenne de permutation des réacteurs de garde (suivant la teneur en métaux de la charge) est par exemple d'environ 0,5 à environ 0,8 mois pour les charges dont la teneur en métaux est supérieure à environ 1000 ppm en poids et elle est d'environ 1 à 6 mois et plus particulièrement d'environ 3 à 4 mois pour des charges dont la teneur en métaux est d'environ 100 à environ 600 ppm en poids. La fréquence moyenne de permutation est la durée moyenne sur l'ensemble de la durée d'un cycle d'opération avant qu'il ne soit nécessaire de déconnecter le réacteur de garde le plus en amont en service contenant le catalyseur usé, pour le remplacer par le réacteur de garde suivant contenant un catalyseur non encore saturé en métaux ou impuretés diverses.

- Une durée de cycle d'opération est le plus souvent d'au moins 11 mois pour les réacteurs principaux d'HDM et d'HDS grâce à l'excellente protection de ceux-ci apportée par les réacteurs de garde contre les métaux (plus de 50 % d' HDM) et contre les problèmes de colmatage par les sédiments, le coke et autres impuretés.

Au bout de ce cycle d'au moins 11 mois, obtenu même sur des charges à teneur élevée ou très élevée en métaux (100 à 1500 ppm, préférentiellement 150 à 1400 ppm), l'unité doit être arrêtée pour effectuer le remplacement total du catalyseur contenu dans les réacteurs principaux. Cette opération pouvant s'effectuer sans inconvénient en moins d'un mois, on s'aperçoit qu'en opérant conformément à l'invention, on obtient un facteur opératoire d'au moins 0,92 (c'est-à-dire 11 mois sur 12), sensiblement supérieur au facteur de service des procédés en lit fixe de l'art antérieur, et au moins équivalent aux procédés comportant un ou plusieurs lits mobiles. De plus, notamment dans le cas de l'hydrotraitement de charge ayant une teneur en métaux très élevée, par exemple de plus de 500 ppm, l'utilisation d'au moins 3 et souvent d'au moins 4 réacteurs de garde en série met à l'abri d'incidents pouvant affecter brutalement le réacteur de garde le plus en amont en service (par exemple cokage à la suite d'un incident de conduite, ou colmatage suite à l'entraînement accidentel de sels ou sédiments par la charge) et participe donc au maintien d'un facteur opératoire élevé.

- Le maintien tout au long du cycle de performances élevées de raffinage et de conversion tout en conservant la stabilité des produits :

au moins 90 % d'HDS globale ;

au moins 95 % d'HDM globale.

Les figures 4A, 4B et 5 expliquent, à titre illustratif, brièvement l'invention. La figure 4A représente le cas de l'utilisation de deux réacteurs de garde et la figure 4B celle de l'utilisation de trois réacteurs de garde. La charge arrive dans le ou les réacteurs de garde par la conduite 1 et ressort de ce ou ces réacteurs par la conduite 13. La figure 5 représente les réacteurs principaux d'HDM et d'HDS ; la charge sortant du ou des réacteurs de garde arrive par la conduite 13 dans le réacteur principal 14 d'HDM qui renferme un lit fixe 26 de catalyseur. L'effluent du réacteur 14 est soutiré par la conduite 15, puis envoyé dans un autre réacteur d'hydrodémétallation 16 où il traverse un lit fixe de catalyseur 27. L'effluent du réacteur 16 est soutiré par la conduite 17 et pénètre dans le premier réacteur 18 d'hydrodésulfuration où il traverse un lit fixe 28 de catalyseur. L'effluent du premier réacteur 18 d'hydrodésulfuration circule par la conduite 19 vers le second réacteur 20 d'hydrodésulfuration où il traverse le lit fixe 29 de catalyseur. L'effluent final est soutiré par la conduite 21.

Dans le cas représenté sur la figure 4A, ou la zone de garde comporte 2 réacteurs, le procédé, dans sa forme préférée de réalisation, comprendra une série de cycles comportant chacun quatre périodes successives :

- une première période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R1 puis le réacteur R2

- une deuxième période au cours de laquelle la charge traverse uniquement le réacteur R2

- une troisième période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R2 puis le réacteur R1 et

- une quatrième période au cours de laquelle la charge traverse uniquement le réacteur R1.

le nombre de cycles effectués pour les réacteurs de garde est fonction de la durée du cycle d'opération de l'ensemble de l'unité et de la fréquence moyenne de permutation des réacteurs R1 et R2.

Au cours de la première période [étape a) du procédé] la charge est introduite par la ligne 1 et la ligne 21 comportant une vanne 31 ouverte vers le réacteur de garde R1 renfermant un lit fixe A de catalyseur. Durant cette période les vannes 32, 33 et 35 sont fermées. L'effluent du réacteur R1 est envoyé par la conduite 23, la conduite 26 comportant une vanne 34 ouverte et la conduite 22 dans le réacteur de garde R2 renfermant un lit fixe B de catalyseur. L'effluent du réacteur R2 est envoyé par la conduite 24 comportant une vanne 36 ouverte et la conduite 13 au réacteur principal 14 d'HDM représenté sur la figure 5.

Au cours de la deuxième période [étape b) du procédé] les vannes 31, 33, 34 et 35 sont fermées et la charge est introduite par la ligne 1 et la ligne 22 comportant une vanne 32 ouverte vers le réacteur R2. Durant cette période l'effluent du réacteur R2 est envoyé par la conduite 24 comportant une vanne 36 ouverte et la conduite 13 au réacteur principal 14 d'HDM représenté sur la figure 5.

Au cours de la troisième période [étape c) du procédé] les vannes 31, 34 et 36 sont fermées et les vannes 32, 33 et 35 sont ouvertes. La charge est introduite par la ligne 1 et la ligne 22 vers le réacteur R2. L'effluent du réacteur R2 est envoyé par la conduite 24, la conduite 27 et la conduite 21 dans le réacteur de garde R1. L'effluent du réacteur R1 est envoyé par la conduite 23 et la conduite 13 au réacteur principal 14 d'HDM représenté sur la figure 5.

Au cours de la quatrième période [étape d) du procédé] les vannes 32, 33, 34 et 36 sont fermées et les vannes 31, et 35 sont ouvertes. La charge est introduite par la ligne 1 et la ligne 21 vers le réacteur R1. Durant cette période l'effluent du réacteur R1 est envoyé par la conduite 23 et la conduite 13 au réacteur principal 14 d'HDM représenté sur la figure 5.

Dans le cas représenté sur la figure 4B, ou la zone de garde comporte 3 réacteurs, le procédé comprendra, dans sa forme préférée de réalisation, une série de cycles comportant chacun six périodes successives :

- une première période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R1 puis le réacteur R2 et enfin le réacteur R3

- une deuxième période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R2 puis le réacteur R3

- une troisième période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R2 puis le réacteur R3 et enfin le réacteur R1

- une quatrième période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R3 puis le réacteur R1

- une cinquième période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R3 puis le réacteur R1 et enfin le réacteur R2 et

- une sixième période au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur R1 puis le réacteur R2.

Dans le cas schématisé sur cette figure 4B le procédé fonctionne de manière équivalente à celle décrite en liaison avec la figure 4A. Au cours de la première période les vannes 31, 34, 44 et 48 sont ouvertes et les vannes 32, 33, 35, 36 et 41 sont fermées. Au cours de la deuxième période les vannes 32, 44 et 48 sont ouvertes et les vannes 31, 33, 34, 35, 36 et 41 sont fermées. Au cours de la troisième période les vannes 32, 33, 35 et 44 sont ouvertes et les vannes 31, 34, 36, 41 et 48 sont fermées. Au cours de la quatrième période les vannes 33, 35 et 41 sont ouvertes et les vannes 31, 32, 34, 36, 44 et 48 sont fermées. Au cours de la cinquième étape les vannes 33, 34, 36 et 41 sont ouvertes et les vannes 31, 32, 35, 44 et 48 sont fermées. Au cours de la sixième étape les vannes 31, 34 et 36 sont ouvertes et les vannes 32, 33, 35, 41, 44 et 48 sont fermées.

Dans une forme avantageuse de réalisation l'unité comprendra une section 30 de conditionnement, non représentée sur les figures, munie des moyens de circulation, de chauffage, de refroidissement et de séparation adéquats fonctionnant indépendamment de la section réactionnelle, permettant au moyen de conduites et de vannes de réaliser les opérations de préparation du catalyseur frais contenu dans le réacteur de garde en cours de

permutation juste avant d'être connecté, unité en marche, à la place du réacteur de garde le plus en amont, à savoir : préchauffage du réacteur de garde en cours de permutation, sulfuration du catalyseur qu'il contient, mise aux conditions de pression et de température requises pour la permutation. Quand l'opération de permutation de ce réacteur de garde a été réalisée au moyen du jeu de vannes appropriées, cette même section 30 permettra également de réaliser les opérations de conditionnement du catalyseur usé contenu dans le réacteur de garde juste après déconnexion de la section réactionnelle, à savoir : lavage et stripage du catalyseur usé aux conditions requises, puis refroidissement avant de procéder aux opérations de déchargement de ce catalyseur usé, puis de remplacement par du catalyseur frais.

De préférence les catalyseurs des réacteurs de garde sont les même que ceux des réacteurs 14 et 16 d'hydrodémétallation.

De préférence encore ces catalyseurs sont ceux décrits dans le brevet de la demanderesse EP-B-98764. Ils renferment un support et de 0,1 à 30 % en poids, comptés en oxydes métalliques, d'au moins un métal ou composé de métal de l'un au moins des groupes V, VI et VIII de la classification périodique des éléments et se présentant sous forme d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes par rapport aux autres et par rapport au centre de l'agglomérat.

La présente demande de brevet concerne plus particulièrement le traitement des pétroles lourds ou de fractions lourdes de pétrole, à forte teneur en asphaltènes, dans le but de les convertir en fractions moins lourdes, plus aisément transportables ou traitables par les procédés usuels de raffinage. Les huiles d'hydrogénation du charbon peuvent aussi être traitées.

Plus particulièrement, l'invention résout le problème de la transformation d'une huile lourde visqueuse non transportable, riche en métaux, soufre et asphaltènes, et contenant plus de 50 % de constituants de point d'ébullition normal supérieur à 520 °C en un produit hydrocarboné stable, aisément transportable, de faible teneur en métaux, soufre et asphaltènes et n'ayant qu'une teneur réduite, par exemple moins de 20 % en poids, de constituants de point d'ébullition normal supérieur à 520 °C.

Conformément à un perfectionnement de la présente invention, avant d'envoyer la charge vers les réacteurs de garde, on la mélange d'abord avec de l'hydrogène et on la soumet à des conditions d'hydroviscoréduction.

Conformément à un autre perfectionnement de la présente invention, l'effluent issu de l'étape de démétallation traverse au moins 2 lits catalytiques opérant dans des conditions d'hydrodésulfuration, chaque lit étant situé dans un réacteur, et un lit catalytique est court-circuité lorsque le catalyseur est désactivé ou colmaté.

En d'autres termes au moins 2 réacteurs d'HDS peuvent être simultanément mis en oeuvre, avec, lorsque l'un des lits catalytiques d'HDS est encrassé, mise hors-service temporaire dudit réacteur. Le catalyseur usé est alors soutiré et remplacé par un catalyseur neuf, le réacteur est remis en service.

Conformément à un autre perfectionnement de la présente invention, l'effluent obtenu à la sortie du dernier réacteur d'HDS (figure 5 ligne 21) est soumis à un désasphaltage à l'aide d'un solvant par exemple un solvant hydrocarboné ou d'un mélange de solvant. Le solvant hydrocarboné utilisé le plus fréquemment est un hydrocarbure (ou un mélange d'hydrocarbures) paraffinique, oléfinique ou cyclanique ayant de 3 à 7 atomes de carbone. Ce traitement est généralement effectué dans des conditions permettant d'obtenir un produit désasphalté contenant moins de 0,05 % en poids d'asphaltènes précipités par l'heptane selon la norme AFNOR NF T 60115. Ce désasphaltage peut être effectué en suivant la procédure décrite dans le brevet US-A-4715946 au nom de la demanderesse. Le rapport volumétrique solvant/charge sera le plus souvent d'environ 3 : 1 à environ 4 : 1 et les opérations physico-chimiques élémentaires qui composent l'opération globale de désasphaltage (mélange-précipitation, décantation de la phase asphalténique, lavage-précipitation de la phase asphalténique) seront le plus souvent effectuées séparément.

Habituellement le solvant de lavage de la phase asphalténique est le même que celui mis en oeuvre pour la précipitation.

Le mélange entre charge à désasphalter et solvant de désasphaltage est le plus souvent réalisé en amont de l'échangeur qui ajuste la température du mélange à la valeur requise pour réaliser une bonne précipitation et une bonne décantation.

Le mélange charge-solvant passe de préférence dans les tubes de l'échangeur et non côté calandre.

Le temps de résidence du mélange charge-solvant dans la zone de mélange précipitation est généralement d'environ 5 secondes (s) à environ 5 minutes (min), de préférence d'environ 20 s à environ 2 min.

Le temps de résidence du mélange dans la zone de décantation est habituellement d'environ 4 min à environ 20 min.

Le temps de résidence du mélange dans la zone de lavage reste généralement compris entre environ 4 min et environ 20 min.

Les vitesses ascensionnelles des mélanges tant dans la zone de décantation que dans celle de lavage seront le plus souvent inférieures à environ 1 centimètre par seconde (cm/s), et de préférence inférieures à environ 0,5 cm/s.

La température appliquée dans la zone de lavage sera le plus souvent inférieure à celle appliquée dans la zone de décantation. La différence de température entre ces deux zones sera habituellement d'environ 5 °C à environ 50 °C.

Le mélange issu de la zone de lavage sera le plus souvent recyclé dans le décanteur et de façon avantageuse en amont de l'échangeur situé à l'entrée de la zone de décantation.

Le rapport solvant/phase asphalténique préconisé dans la zone de lavage est d'environ 0,5 : 1 à environ 8 : 1 et de préférence d'environ 1 : 1 à environ 5 : 1.

Le désasphaltage pourra comporter deux étages, chaque étage incluant les trois phases élémentaires de précipitation, décantation et lavage. Dans ce cas précis, la température préconisée dans chaque phase du premier étage est de préférence en moyenne inférieure

d'environ 10 °C à environ 40 °C à la température de chaque phase correspondante du second étage.

Les solvants que l'on utilise peuvent être également du type phénol, glycol ou alcools de C1 à C6. On utilisera cependant très avantageusement des solvants paraffiniques et/ou oléfiniques ayant de 4 à 6 atomes de carbone.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

A titre d'exemple on traite une fraction lourde de type brut étêté (BE) ou résidu sous vide (RSV) conformément à l'exemple 1 du brevet européen EP-B-113297 de la demanderesse en utilisant un catalyseur, de type A tel que A, A1, A2, ou A3, à structure "en oursin" dans les réacteurs d'HDM et le catalyseur B dans les réacteurs d'HDS.

Afin de comparer les avantages apportés par la présente invention, on présente le traitement de cette charge en utilisant les deux types de procédé suivants :

- Procédé I : procédé traditionnel en lits fixes comportant une première étape d'HDM. suivi d'une seconde étape d'HDS ;

- Procédé II : procédé conforme à la présente invention, c'est-à-dire comportant également une étape d'HDM suivie d'une étape d'HDS en lits fixes, mais l'étape d'HDM se faisant sur au moins un réacteur d'HDM en lit fixe, lui-même précédé de deux réacteurs de garde d'HDM disposés en série et utilisés suivant la procédure décrite ci-avant. Dans les réacteurs de garde on utilise un catalyseur de type A tels que ceux décrit dans l'exemple 1 du brevet EP-B-113297. Les réacteurs de la zone d'HDM contiennent le catalyseur de type A identique à celui utilisé dans les zones de garde et ceux de la zone D'HDS le catalyseur B décrit dans le brevet EP-B-113297.

Dans le cas du traitement du RSV SAFANYIA le catalyseur d'HDM utilisé est le catalyseur A3 et dans le cas du traitement du BE ATHABASCA on utilise le catalyseur A2.

Quand le catalyseur du réacteur de garde en amont a perdu son activité et/ou est suffisamment colmaté par du coke ou des sédiments pour ne plus pouvoir être utilisable, on procède à sa déconnection, l'autre réacteur étant connecté sur l'unité et la charge entrant directement dans cet autre réacteur ; la permutation se faisant sans arrêter l'unité, c'est-à-dire sans affecter le facteur opératoire de l'unité. Selon l'invention également, on a choisi une VVH dans chacun des réacteurs de garde de façon a protéger au mieux les autres réacteurs contre les métaux et maximiser ainsi leurs cycles opératoires. Les VVH choisies pour les réacteurs de garde se traduisent par un volume de ces réacteurs sensiblement du même ordre de grandeur que celui des réacteurs principaux d'HDM ou d'HDS, contrairement aux autres procédés en lits fixes utilisant des réacteurs de garde de plus petit volume.

Le tableau I ci-après résume les principales caractéristiques des charges traitées. Le tableau II ci-après fournis les éléments de comparaison du procédé selon l'invention vis-à-vis d'un procédé selon l'art antérieur dans le cas de deux charges différentes. L'analyse des résultats obtenus montre les avantages du procédé selon la présente invention qui permet d'obtenir un facteur opératoire plus élevé que celui que l'on obtient en utilisant un procédé traditionnel en lit fixe, et cet avantage est d'autant plus marqué que l'on traite des charges plus riches en métaux. Au delà d'une teneur en métaux d'environ 250 ppm en poids il n'est même plus réaliste d'envisager un traitement traditionnel en lits fixes alors que le procédé selon l'invention permettra de maintenir des cycles d'opération et des facteurs opératoires élevés. Dans le procédé selon la présente invention le catalyseur que l'on récupère lors de la permutation du réacteur de garde le plus en amont est très saturé en métaux ce qui permet par rapport au procédé I de l'art antérieur une moindre consommation de catalyseur. Ainsi dans le cas de l'hydrotraitement du brut de BOSCAN étêté la consommation en poids de catalyseur peut être d'environ 10 % à environ 50 % et par exemple d'environ 30 % inférieure à celle du procédé I selon l'art antérieur. Pour la comparaison des procédés les conditions opératoires ont été fixées de façon à obtenir la conversion maximum compatible avec la stabilité des produits, et une HDM moyenne allant de 95 à 97 %. La VVH globale était équivalente dans les deux cas.

TABLEAU I

	RSV SAFANYIA	BE ATHABASCA	BE CERRO NEGRO	BE BOSCAN
D15/4	1,035	1,002	1,012	1,005
V100 (mm^2/sec)	5100	103	280	300
S (% poids)	5,32	4,47	3,85	5,26
N (ppm poids)	4620	4200	6800	6480
CRC (% poids)	22,4	12,3	14,8	16,1
AsC7 (% poids)	11,5	8,4	9,8	11,8
Ni (ppm poids)	56	79	109	116
V (ppm poids)	148	230	442	1214
Ni+V (ppm poids)	204	309	551	1330

TABLEAU II

	RSV SAFANYIA		BE ATHABASCA	
	Procédé I	Procédé II	Procédé I	Procédé II
HDS moyenne globale (%)	90	90	90	90
HDM moyenne globale (%)	95	95	97	97
Conversion moyenne en 540 °C -(% poids)	40	40	50	50
VVH totale des réacteurs de garde	-	1	-	0,6
HDM réacteurs de garde	-	50	-	65
Cycle d'opération continu (en mois)	5	11	3	11
Arrêt pour remplacement de catalyseur (durée maximum en mois)	1	1	1	1
Facteur opératoire	0,83	0,92	0,75	0,92

Exemple 2

On a ainsi étudié le traitement selon l'invention des charges dont les principales caractéristiques ont été données dans le tableau I ci-avant, dont les teneurs en métaux en poids s'échelonnent de 204 ppm à 1330 ppm et dont les difficultés de traitement sont différentes. Le tableau III ci-après donne les résultats obtenus en terme de facteur opératoire et de taux d'utilisation des réacteurs de garde pour une durée de cycle d'opération continue identique dans chaque cas.

TABLEAU III

	RSV Safanyia	BE Athabasca	BE Cerro Negro	BE Boscan
Catalyseur contenu dans les réacteurs de garde	A3	A2	A2	A2
Nombre de réacteurs de garde en série	2	2	3	4
VVH de chaque réacteur de garde	2	1,2	1,2	1
VVH totale des réacteurs de garde	1	0,6	0,4	0,25
HDM (% poids) réacteurs de garde	50	65	82	92
Fréquence moyenne de permutation des réacteurs de garde (mois)	3	2	1	0,5 à 0.8
Cycle d'opération continue de l'unité (en mois)	11	11	11	11
Arrêt pour remplacement de catalyseur (durée maximum en mois)	1	1	1	1
Taux d'utilisation des réacteurs de garde (% en temps)	97	95	93	77
Facteur opératoire (en mois)	0,92	0,92	0,92	0,92
Conversion moyenne en 540 °C -	40	50	50	60

2079196

Les réalisation de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définis comme il suit :

1. Procédé d'hydrotraitement en au moins deux étapes d'une fraction lourde d'hydrocarbures contenant des asphaltènes, des impuretés soufrées et des impuretés métalliques dans lequel au cours de la première étape dite d'hydrodémétallation on fait passer, dans des conditions d'hydrodémétallation, la charge d'hydrocarbures et d'hydrogène sur au moins un catalyseur d'hydrodémétallation, puis au cours de la deuxième étape subséquente on fait passer, dans des conditions d'hydrodésulfuration, l'effluent de la première étape sur au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration caractérisé en ce que l'étape d'hydrodémétallation comprend une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrodémétallation également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après et en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

b) une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et

c) une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel durant l'étape c) les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) étant reconnectée de manière à ce que sa connection soit identique à celle qu'elle avait avant qu'elle ne soit court-circuitée durant l'étape b).

3. Procédé selon la revendication 1 comprenant les étapes suivantes :

a) une étape, dans laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de la zone de garde la plus en amont par rapport au sens global de circulation de la charge traitée,

b) une étape, durant laquelle la charge pénètre directement dans la zone de garde se situant immédiatement après celle qui était la plus en amont au cours de l'étape précédente et durant laquelle la zone de garde qui était la plus en amont au cours de l'étape précédente est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et

c) une étape durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) précédente étant reconnectée de manière à être en aval de l'ensemble des zones de gardes, ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de la zone de garde qui est, au cours de cette étape, la plus en amont par rapport au sens global de circulation de la charge traitée.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel chacun des réacteurs desdites zones de garde a sensiblement le même volume que chacun des réacteurs de la ou des zones d'hydrodémétallation.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 4 dans lequel la VVH globale dans les zones de garde en fonctionnement est d'environ 0,1 à environ 2.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel la VVH est d'environ 0,2 à environ 1.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur utilisé dans les zones de garde renferme un support et de 0,1 à 30 % en poids, comptés en oxydes métalliques, d'au moins un métal ou composé de métal de l'un au moins des groupes V, VI et VIII de la classification périodique des éléments et se présentant de préférence sous forme d'une pluralité d'agglomérats juxtaposés formés chacun d'une pluralité de plaquettes aciculaires, les plaquettes de chaque agglomérat étant orientées généralement radialement les unes par rapport aux autres et par rapport au centre de l'agglomérat.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel on associe aux zones de garde une section de conditionnement qui permet la permutation en marche des zones de garde, sans arrêter le fonctionnement de l'unité, ladite section étant réglée de façon à conditionner le catalyseur contenu dans la zone de garde qui n'est pas en fonctionnement, à une pression comprise entre 10 et 50 bars.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel, en vue de traiter une charge constituée d'une huile lourde ou d'une fraction d'huile lourde contenant des asphaltènes, on soumet la charge d'abord à des conditions d'hydroviscoréduction, en mélange avec de l'hydrogène, avant d'envoyer la charge dans les zones de gardes.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel l'effluent obtenu à la sortie du dernier réacteur d'hydrodésulfuration est soumis à un désasphaltage à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvant.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel l'effluent issu de l'étape de démétallation traverse au moins 2 lits catalytiques opérant dans des conditions d'hydrodésulfuration, chaque lit étant situé dans un réacteur, et un lit catalytique est court-circuité lorsque le catalyseur est désactivé ou colmaté.

FIG.1

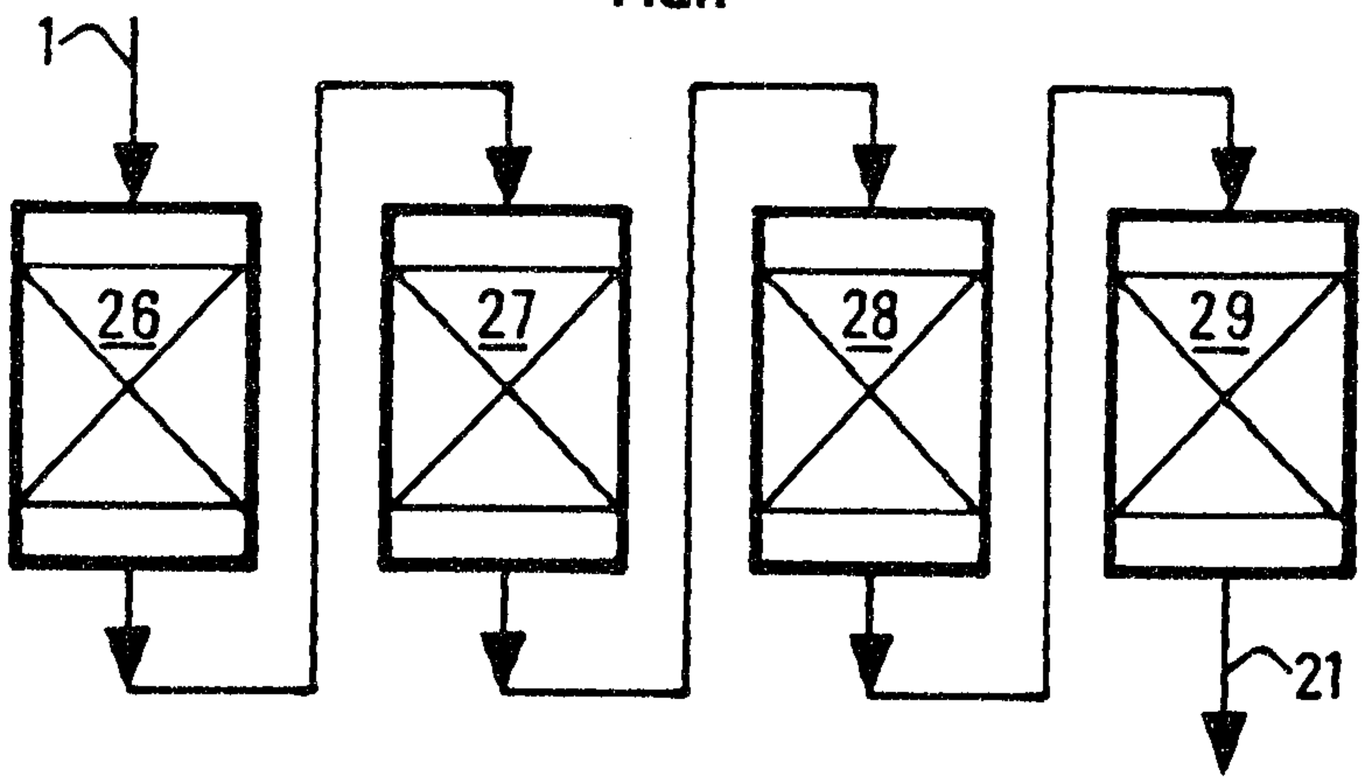


FIG.2

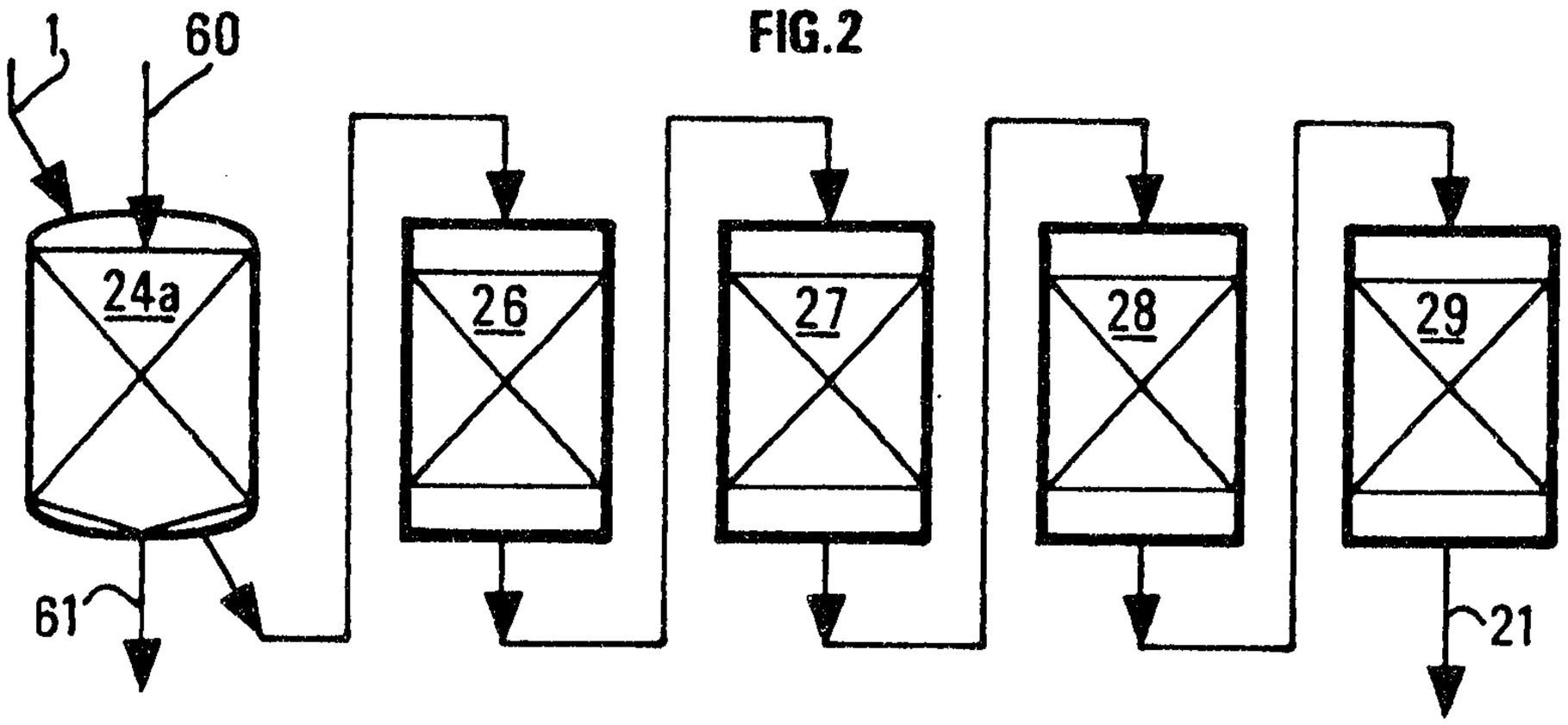


FIG.3

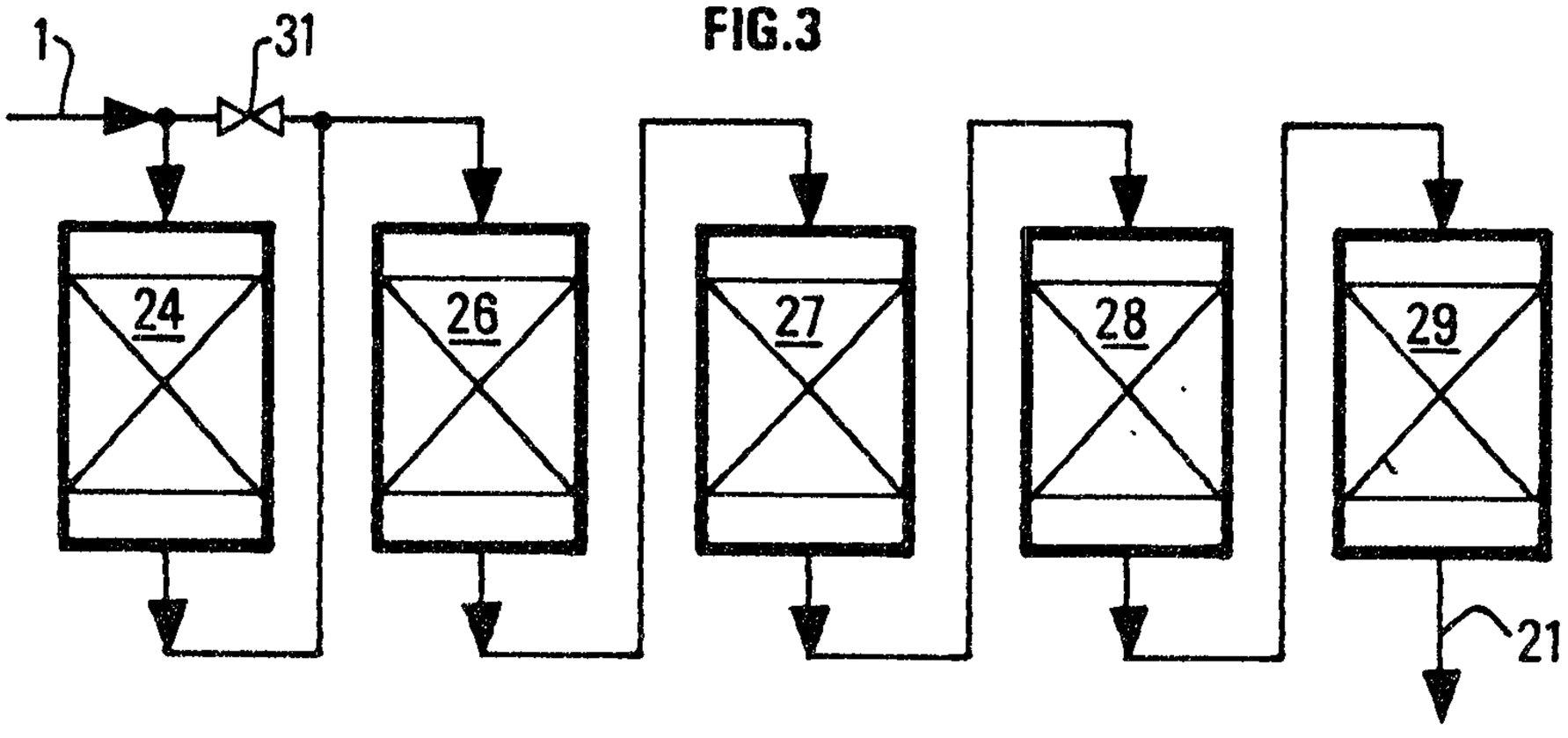


FIG.4A

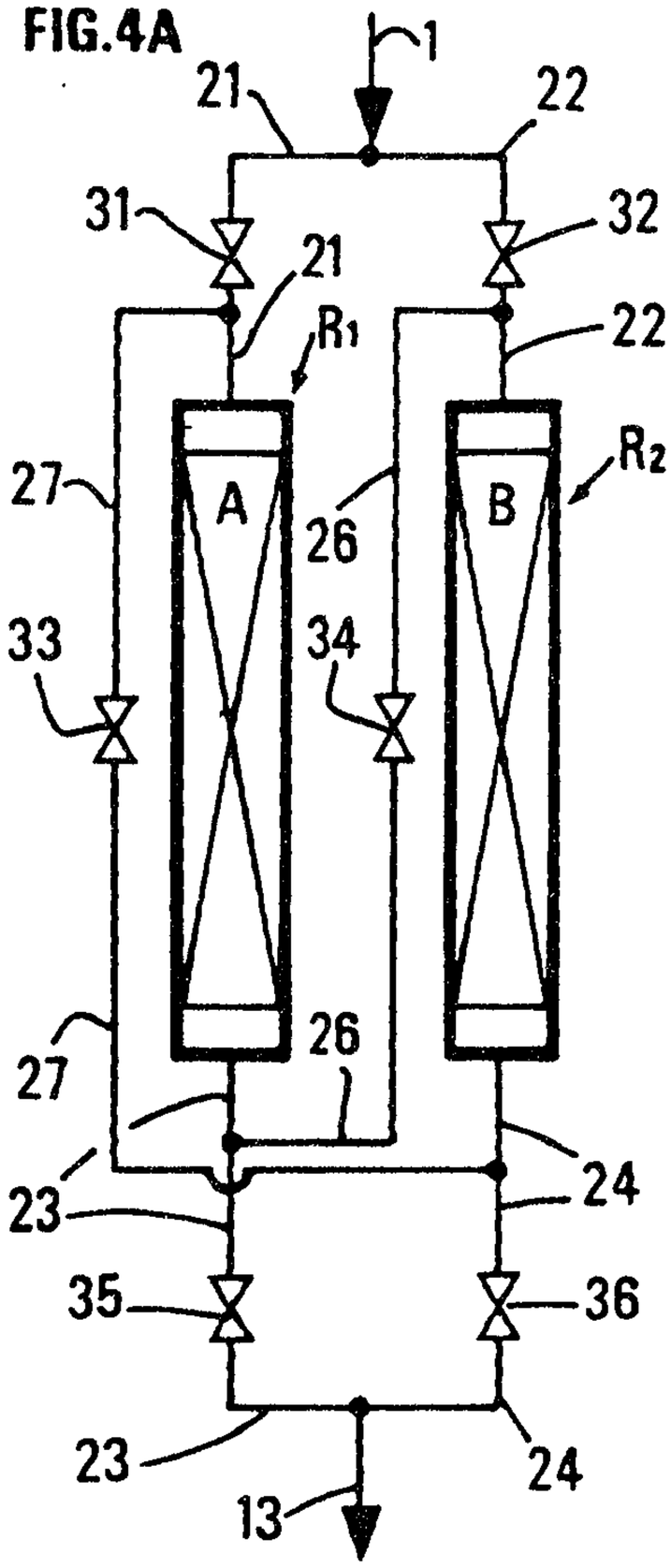


FIG.4B

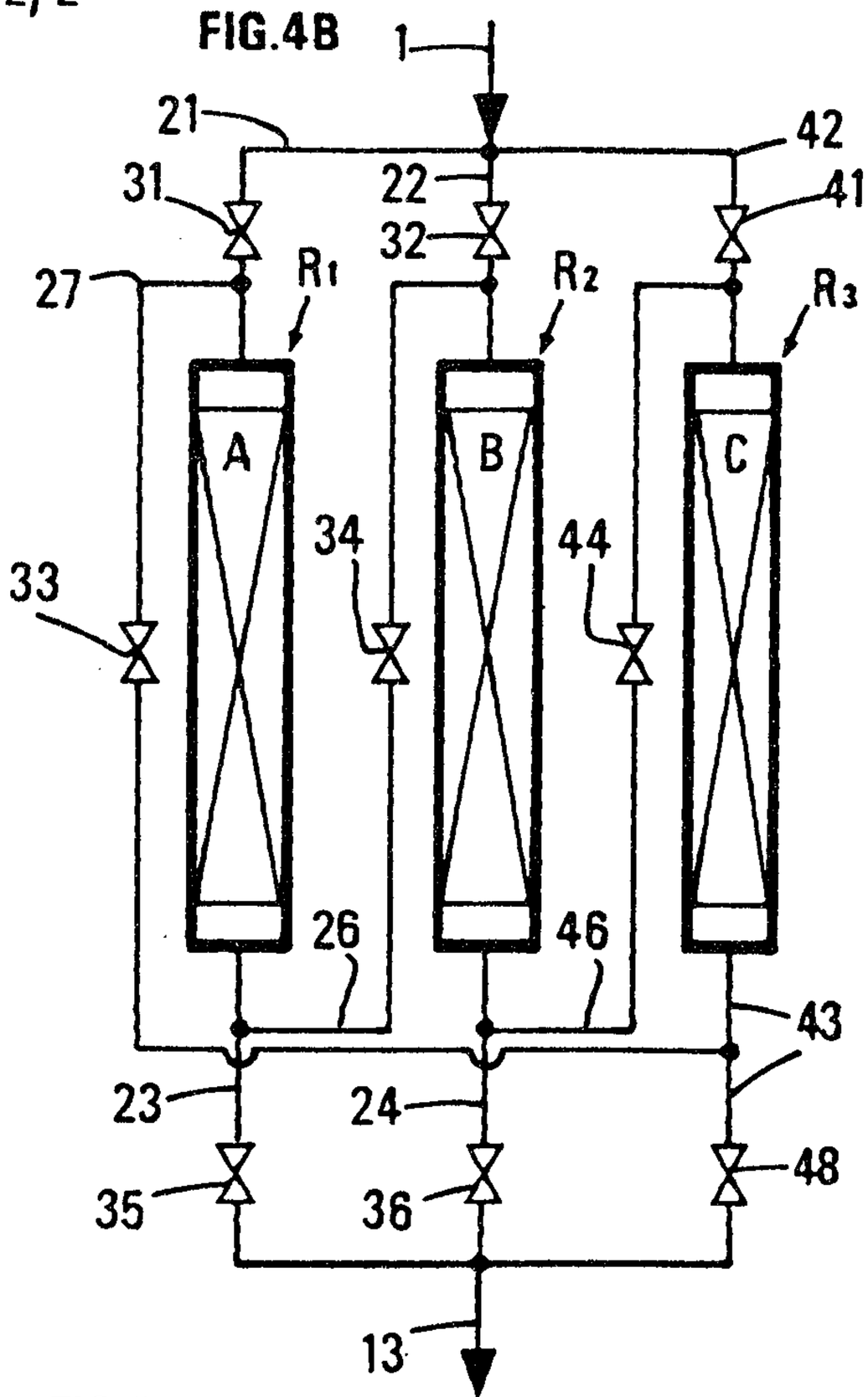
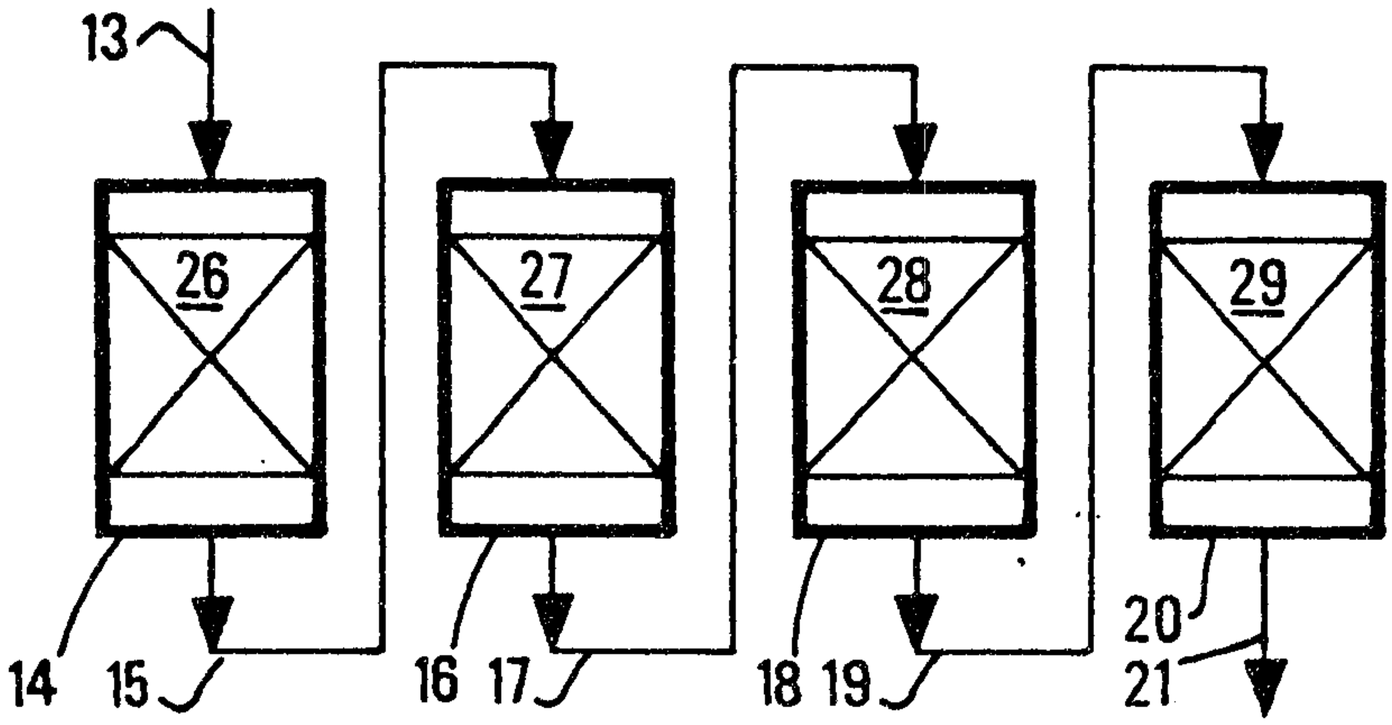
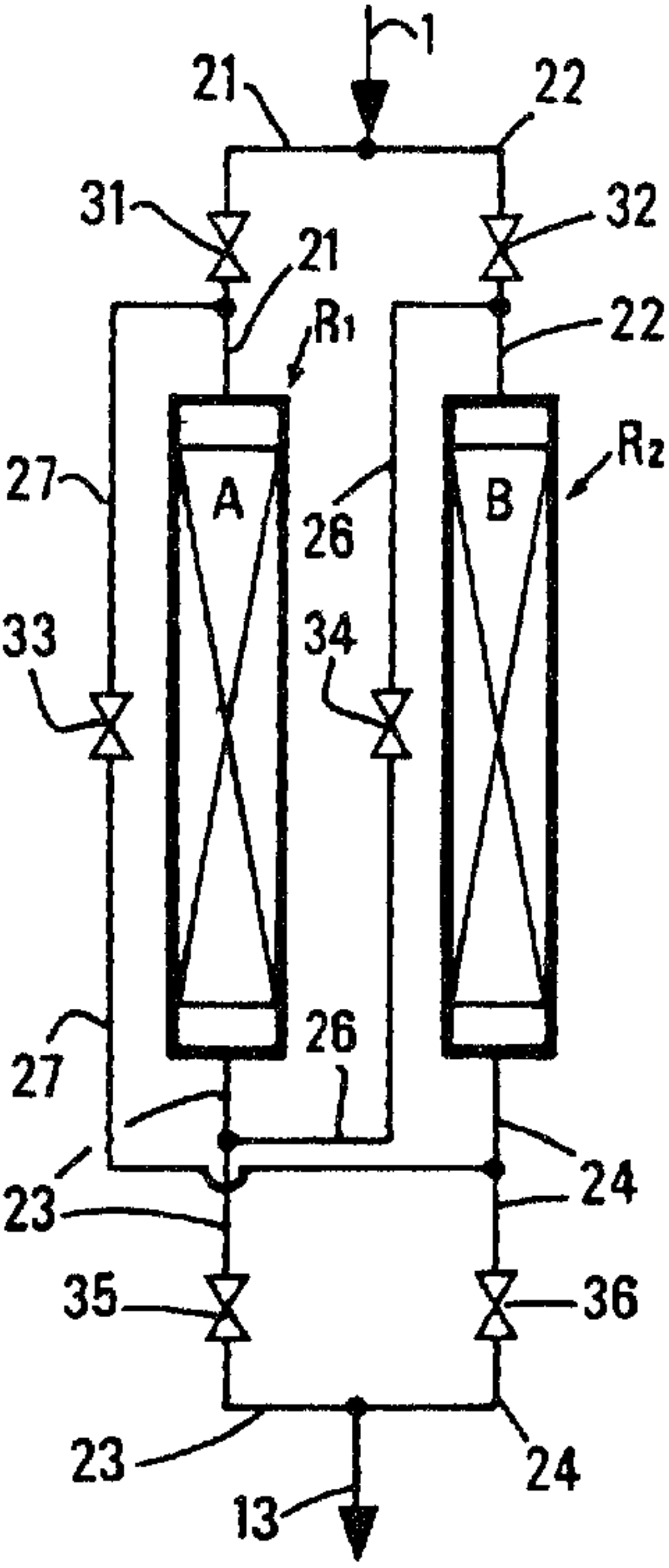


FIG.5




1
21
22
31
32
21
22
R_1
R_2
27
A
B
26
33
34
27
26
23
24
35
36
23
24
13