



(11)

EP 3 303 523 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
06.03.2019 Bulletin 2019/10

(51) Int Cl.:
C10G 65/12 (2006.01) C10G 67/02 (2006.01)
C10G 31/06 (2006.01) C10G 31/09 (2006.01)
C10G 47/24 (2006.01) C10G 49/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **16717176.8**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2016/058745

(22) Date de dépôt: **20.04.2016**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2016/192891 (08.12.2016 Gazette 2016/49)

(54) **PROCEDE DE CONVERSION DE CHARGES COMPRENANT UNE ETAPE D'HYDROTRAITEMENT, UNE ETAPE D'HYDROCRAQUAGE, UNE ETAPE DE PRECIPITATION ET UNE ETAPE DE SEPARATION DES SEDIMENTS POUR LA PRODUCTION DE FIOULS**

VERFAHREN ZUR UMWANDLUNG VON EINSATZSTOFFEN MIT EINEM WASSERSTOFFBEHANDLUNGSSCHRITT, EINEM HYDROCRACKING-SCHRITT, EINEM AUSFÄLLUNGSSCHRITT UND EINEM SEDIMENTABTRENNUNGSSCHRITT ZUR HERSTELLUNG VON BRENNSTOFFÖLEN

METHOD FOR CONVERTING FEEDSTOCKS COMPRISING A HYDROTREATMENT STEP, A HYDROCRACKING STEP, A PRECIPITATION STEP AND A SEDIMENT SEPARATION STEP, IN ORDER TO PRODUCE FUEL OILS

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **MERDRIGNAC, Isabelle**
69970 Chaponnay (FR)
- **BARBIER, Jérémie**
42800 Rive de Gier (FR)
- **FORRET, Ann**
69420 Longes (FR)

(30) Priorité: **01.06.2015 FR 1554964**

(43) Date de publication de la demande:
11.04.2018 Bulletin 2018/15

(74) Mandataire: **IFP Energies nouvelles**
Département Propriété Industrielle
Rond Point de l'échangeur de Solaize
BP3
69360 Solaize (FR)

(73) Titulaire: **IFP Energies nouvelles**
92500 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:
• **WEISS, Wilfried**
38540 Valencin (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-2014/096704 US-A- 2 988 501
US-A1- 2013 026 074

EP 3 303 523 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

- 5 **[0001]** La présente invention concerne le raffinage et la conversion des fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autre des impuretés soufrées. Elle concerne plus particulièrement un procédé de conversion de charges lourdes pétrolières de type résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide pour la production de fractions lourdes utilisables comme bases de fiouls, notamment de bases de fiouls de soute, à basse teneur en sédiments. Le procédé selon l'invention permet également de produire des distillats atmosphériques (naphta, kérosène et diesel), des distillats sous vide et des gaz légers (C1 à C4).
- 10 **[0002]** Les exigences de qualité des combustibles marins sont décrites dans la norme ISO 8217. La spécification concernant le soufre s'attache désormais aux émissions de SO_x (Annexe VI de la convention MARPOL de l'Organisation Maritime Internationale) et se traduit par une recommandation en teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% poids en dehors des Zones de Contrôle des Emissions de Soufre (ZCES ou Emissions Control Areas / ECA en anglais) à l'horizon 2020-2025, et inférieure ou égale à 0,1% poids dans les ZCES. Une autre recommandation très contraignante est la teneur en sédiments après vieillissement selon ISO 10307-2 (également connue sous le nom d'IP390) qui doit être
- 15 inférieure ou égale à 0,1%. La teneur en sédiments après vieillissement est une mesure réalisée selon la méthode décrite dans la norme ISO 10307-2 (également connu de l'homme du métier sous le nom de IP390). Dans la suite du texte en entendra donc par « teneur en sédiments après vieillissement », la teneur en sédiments mesurée selon la méthode ISO 10307-2. La référence à IP390 indiquera également que la mesure de la teneur en sédiments après vieillissement est réalisée selon la méthode ISO 10307-2.
- 20 **[0003]** La teneur en sédiments selon ISO 10307-1 (également connue sous le nom d'IP375) est différente de la teneur en sédiments après vieillissement selon ISO 10307-2 (également connue sous le nom d'IP390). La teneur en sédiments après vieillissement selon ISO 10307-2 est une spécification beaucoup plus contraignante et correspond à la spécification s'appliquant aux fiouls de soute.
- 25 **[0004]** Selon l'Annexe VI de la convention MARPOL, un navire pourra donc utiliser un fioul soufré dès lors que le navire est équipé d'un système de traitement des fumées permettant de réduire des émissions d'oxydes de soufre.
- [0005]** Des procédés de raffinage et de conversion de charges lourdes pétrolières comprenant une première étape d'hydrotraitement en lit fixe puis une étape d'hydrocraquage en lit bouillonnant ont été décrits dans les documents de brevets FR 2764300 et EP 0665282. EP 0665282 décrit un procédé d'hydrotraitement d'huiles lourdes avec pour objectif de prolonger la durée de vie des réacteurs. Le procédé décrit dans FR 2764300 décrit un procédé visant à obtenir des
- 30 carburants (essence et diesel) ayant notamment une faible teneur en soufre. Les charges traitées dans ce procédé ne contiennent pas d'asphaltènes.
- [0006]** WO 2014/096704 divulgue un procédé comprenant une étape finale de séparation des sédiments, permettant d'obtenir une fraction ayant une teneur en sédiments inférieure ou égale à 0,1%.
- 35 **[0007]** Les fiouls utilisés dans le transport maritime comprennent généralement des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des résidus atmosphériques et des résidus sous vide issus de distillation directe ou issus de procédé de raffinage, notamment des procédés d'hydrotraitement et de conversion, ces coupes pouvant être utilisées seules ou en mélange. Ces procédés bien que connus pour être adaptés à des charges lourdes chargées en impuretés produisent cependant des fractions hydrocarbonées comprenant des fines de catalyseurs et des sédiments qui doivent être enlevés pour satisfaire une qualité de produit tel que le fioul de soute.
- 40 **[0008]** Les sédiments peuvent être des asphaltènes précipités. Initialement dans la charge, les conditions de conversion et notamment la température font qu'ils subissent des réactions (déalkylation, polycondensation...) conduisant à leur précipitation. En plus des sédiments existants dans la coupe lourde en sortie du procédé (mesurés selon ISO 10307-1 également connue sous le nom d'IP375), il y a également selon les conditions de conversion des sédiments qualifiés de sédiments potentiels qui n'apparaissent qu'après un traitement physique, chimique et/ou thermique. L'ensemble des sédiments incluant les sédiments potentiels est mesuré selon ISO 10307-1 également connue sous le nom d'IP390. Ces phénomènes interviennent généralement lors de mise en oeuvre de conditions sévères donnant lieu à des
- 45 taux de conversion élevés, par exemple supérieurs à 40 ou 50% voire plus, et ce en fonction de la nature de la charge.
- [0009]** La demanderesse dans ses recherches a mis au point un nouveau procédé intégrant une étape de précipitation et de séparation des sédiments en aval d'une étape d'hydrotraitement en lit fixe et une étape d'hydrocraquage. De manière surprenante, il a été trouvé qu'un tel procédé permettait d'obtenir des fractions hydrocarbonées liquides présentant une basse teneur en sédiments après vieillissement (mesurée selon la méthode ISO 10307-2), lesdites fractions pouvant avantageusement être utilisées totalement ou en partie comme fioul ou comme base de fioul répondant aux futures spécifications, à savoir et une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.
- 50 **[0010]** Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée contenant au moins une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

EP 3 303 523 B1

a) une étape d'hydrotraitement en lit fixe, dans laquelle la charge hydrocarbonée et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrotraitement,

b) une étape optionnelle de séparation de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement en au moins une fraction légère d'hydrocarbures contenant des bases carburants et une fraction lourde contenant des composés bouillant à au moins 350°C,

c) une étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) ou d'au moins une partie de la fraction lourde issue de l'étape b), dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant,

d) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape c) pour obtenir au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide lourde,

e) une étape de précipitation dans laquelle la fraction liquide lourde issue de l'étape d) de séparation est mise en contact avec une coupe de distillat dont au moins 20% poids présente une température d'ébullition supérieure ou égale à 100°C, pendant une durée inférieure à 500 minutes, à une température comprise entre 25 et 350°C, et une pression inférieure à 20 MPa,

f) une étape de séparation physique des sédiments de la fraction liquide lourde issue de l'étape e) de précipitation pour obtenir une fraction hydrocarbonée liquide,

g) une étape de récupération d'une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en sédiments, mesurée selon la méthode ISO 10307-2, inférieure ou égale à 0,1% en poids, consistant à séparer la fraction hydrocarbonée liquide issue de l'étape f) de la coupe de distillat introduite lors de l'étape e).

[0011] Un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé de conversion de charges lourdes pétrolières pour la production de fiouls et de bases de fiouls, notamment fiouls de soute et de bases de fiouls de soute, à basse teneur en sédiments après vieillissement (mesurée selon la méthode ISO 10307-2) inférieure ou égale à 0,1% en poids.

[0012] Un autre objectif de la présente invention est de produire conjointement, au moyen du même procédé, des distillats atmosphériques (naphta, kérosène, diesel), des distillats sous vide et/ou des gaz légers (en C1 à C4). Les bases de type naphta et diesel peuvent être valorisées en raffinerie pour la production de carburants pour l'automobile et l'aviation, tels que par exemple des supercarburants, des carburants Jet et des gazoles.

Description sommaire de la figure 1

[0013] La figure 1 illustre une vue schématique du procédé selon l'invention faisant apparaître une zone d'hydrotraitement, une zone de séparation, une zone d'hydrocraquage, une autre zone de séparation, une zone de précipitation, une zone de séparation physique des sédiments et une zone de récupération de la fraction d'intérêt.

Description détaillée

La charge

[0014] La charge traitée dans le procédé selon l'invention est avantageusement une charge hydrocarbonée présentant une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C. De préférence, sa température initiale d'ébullition est d'au moins 350°C, préférentiellement d'au moins 375°C, et sa température finale d'ébullition est d'au moins 450°C, préférentiellement d'au moins 460°C, plus préférentiellement d'au moins 500°C, et encore plus préférentiellement d'au moins 600°C.

[0015] La charge hydrocarbonée selon l'invention peut être choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, des huiles de roche mère ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange. Dans la présente invention, les charges que l'on traite sont de préférence des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus.

[0016] Avantageusement, la charge peut contenir au moins 1% d'asphaltènes C7 et au moins 5 ppm de métaux, de préférence au moins 2% d'asphaltènes C7 et au moins 25 ppm de métaux.

[0017] La charge hydrocarbonée traitée dans le procédé peut contenir entre autre des impuretés soufrées. La teneur en soufre peut être d'au moins 0,1% en poids, d'au moins 0,5% en poids, préférentiellement d'au moins 1% en poids, plus préférentiellement d'au moins 4% en poids, encore plus préférentiellement d'au moins 5% en poids.

[0018] Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles. Alternativement, elles peuvent être diluées par une co-charge. Cette co-charge peut être une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées plus légères, pouvant être de préférence choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide (FCC ou « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile de coupe légère (LCO ou « light cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile de coupe lourde (HCO ou « heavy cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile décantée, un résidu de FCC, une fraction gazole, notamment une fraction obtenue par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide, ou encore pouvant venir d'un autre procédé de raffinage. La co-charge peut aussi avantageusement être une ou plusieurs coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon ou de la biomasse, des extraits aromatiques, ou toutes autres coupes hydrocarbonées ou encore des charges non pétrolières comme de l'huile de pyrolyse. La charge hydrocarbonée lourde selon l'invention peut représenter au moins 50%, préférentiellement 70%, plus préférentiellement au moins 80%, et encore plus préférentiellement au moins 90% en poids de la charge hydrocarbonée totale traitée par le procédé selon l'invention.

[0019] Le procédé selon l'invention vise la production d'une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

[0020] Le procédé selon l'invention comprend une première étape a) d'hydrotraitement en lit fixe, éventuellement une étape b) de séparation de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement en une fraction légère et une fraction lourde, suivie d'une étape c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) ou d'au moins une partie de la fraction lourde issue de l'étape b), une étape d) de séparation de l'effluent issu de l'étape c) pour obtenir au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide lourde, une étape e) de précipitation des sédiments de la fraction liquide lourde issue de l'étape d), une étape f) de séparation physique des sédiments de la fraction liquide lourde issue de l'étape e) et enfin une étape g) de récupération d'une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

[0021] L'objectif de l'hydrotraitement est à la fois de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement la teneur en métaux, soufre et autres impuretés, tout en améliorant le rapport hydrogène sur carbone (H/C) et tout en transformant la charge hydrocarbonée plus ou moins partiellement en coupes plus légères. L'effluent obtenu dans l'étape a) d'hydrotraitement en lit fixe peut ensuite être envoyé à l'étape c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant soit directement, soit après avoir été soumise à une étape de séparation des fractions légères. L'étape c) permet une conversion partielle de la charge afin de produire un effluent comprenant notamment des fines de catalyseurs et des sédiments qui doivent être enlevés pour satisfaire une qualité de produit tel que le fioul de soute. Le procédé selon l'invention se caractérise en ce qu'il comprend une étape de précipitation e) et une étape f) de séparation physique des sédiments réalisées dans des conditions permettant d'améliorer l'efficacité de séparation des sédiments et ainsi d'obtenir des fiouls ou des bases de fiouls présentant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

[0022] Un des intérêts de l'enchaînement d'un hydrotraitement en lit fixe, puis d'un hydrocraquage en lit bouillonnant réside dans le fait que la charge du réacteur d'hydrocraquage en lit bouillonnant est déjà au moins partiellement hydrotraitée. De cette façon, il est possible d'obtenir à conversion équivalente des effluents hydrocarbonés de meilleure qualité, en particulier avec des teneurs en soufre plus faibles. De plus, la consommation en catalyseur dans le réacteur d'hydrocraquage en lit bouillonnant est fortement réduite par rapport à un procédé sans hydrotraitement en lit fixe préalable.

Etape a) d'hydrotraitement

[0023] La charge selon l'invention est soumise selon le procédé de la présente invention à une étape a) d'hydrotraitement en lit fixe dans laquelle la charge et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrotraitement.

[0024] On entend par hydrotraitement, couramment appelé HDT, les traitements catalytiques avec apport d'hydrogène permettant de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement la teneur en métaux, soufre et autres impuretés, les charges hydrocarbonées, tout en améliorant le rapport hydrogène sur carbone de la charge et en transformant la charge plus ou moins partiellement en coupes plus légères. L'hydrotraitement comprend notamment des réactions d'hydrodésulfuration (couramment appelé HDS), des réactions d'hydrodésazotation (couramment appelé HDN) et des réactions d'hydrodémétallation (couramment appelé HDM), accompagnées de réactions d'hydrogénation, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodésaromatization, d'hydroisomérisation, d'hydrodéalkylation, d'hydrocraquage, d'hydrodésasphaltage et de la réduction du carbone Conradson.

[0025] Selon une variante préférée, l'étape a) d'hydrotraitement comprend une première étape a1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes et une deuxième étape a2) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes. Au cours de ladite première étape a1) d'hydrodémétallation, la charge et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur

d'hydrodémétallation, dans des conditions d'hydrodémétallation, puis au cours de ladite deuxième étape a2) d'hydrodésulfuration, l'effluent de la première étape a1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration, dans des conditions d'hydrodésulfuration. Ce procédé, connu sous le nom de HYVAHL-F™, est par exemple décrit dans le brevet US 5417846.

5 **[0026]** Selon une variante de l'invention, lorsque la charge contient plus de 100 ppm, voire plus de 200 ppm de métaux et/ou lorsque que la charge comprend des impuretés telles que des dérivés de fer, il peut être avantageux de mettre en oeuvre des réacteurs permutables (technologie « PRS », pour « Permutable Reactor System » selon la terminologie anglo-saxonne) tel que décrit dans le brevet FR2681871. Ces réacteurs permutables sont généralement des lits fixes situés en amont de la section d'hydrodémétallation en lit fixe.

10 **[0027]** L'homme du métier comprend aisément que, dans l'étape d'hydrodémétallation, on effectue des réactions d'hydrodémétallation mais parallèlement aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement et notamment d'hydrodésulfuration. De même, dans l'étape d'hydrodésulfuration, on effectue des réactions d'hydrodésulfuration mais parallèlement aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement et notamment d'hydrodémétallation. L'homme du métier comprend que l'étape d'hydrodémétallation commence là où commence l'étape d'hydrotraitement, soit là où la concentration en métaux est maximale. L'homme du métier comprend que l'étape d'hydrodésulfuration se termine là où se termine l'étape d'hydrotraitement, soit là où l'élimination du soufre est la plus difficile. Entre l'étape d'hydrodémétallation et l'étape d'hydrodésulfuration, l'homme du métier définit parfois une zone de transition dans laquelle se produisent tous les types de réaction d'hydrotraitement.

15 **[0028]** L'étape a) d'hydrotraitement selon l'invention est mise en oeuvre dans des conditions d'hydrotraitement. Elle peut avantageusement être mise en oeuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 350°C et 420°C et sous une pression absolue comprise entre 5 MPa et 35 MPa, de préférence entre 11 MPa et 20 MPa. La température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrotraitement et de la durée du traitement visée. Le plus souvent, la vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, et qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge divisé par le volume total du catalyseur, peut être comprise dans une
20
25 gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹, préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 2 h⁻¹, et plus préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 0,45 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge peut être comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide, préférentiellement entre 200 Nm³/m³ et 2000 Nm³/m³, et plus préférentiellement entre 300 Nm³/m³ et 1500 Nm³/m³. L'étape a) d'hydrotraitement peut être effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

30 **[0029]** Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés sont de préférence des catalyseurs connus. Il peut s'agir de catalyseurs granulaires comprenant, sur un support, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante. Ces catalyseurs peuvent avantageusement être des catalyseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII, choisi généralement dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène et/ou du tungstène. On peut employer par exemple un catalyseur comprenant de
35 0,5% à 10% en poids de nickel, de préférence de 1% à 5% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO), et de 1% à 30% en poids de molybdène, de préférence de 5% à 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) sur un support minéral. Ce support peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Avantageusement, ce support peut renfermer d'autres composés dopants, notamment des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. L'alumine utilisée peut être une alumine γ (gamma) ou η (éta). Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de
40 métaux des groupes VIB et VIII peut être de 5% à 40% en poids et en général de 7% à 30% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général compris entre 20 et 1, et le plus souvent entre 10 et 2.

[0030] Dans le cas d'une étape d'hydrotraitement incluant une étape d'hydrodémétallation (HDM) puis une étape d'hydrodésulfuration (HDS), on utilise de préférence des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape.

50 **[0031]** Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'hydrodémétallation sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 et US 5089463. On utilise de préférence des catalyseurs d'HDM dans les réacteurs permutables.

[0032] Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'hydrodésulfuration sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976.

55 **[0033]** On peut également utiliser un catalyseur mixte, actif en hydrodémétallation et en hydrodésulfuration, à la fois pour la section d'hydrodémétallation et pour la section d'hydrodésulfuration tel que décrit dans le document de brevet FR 2940143.

[0034] Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention

sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration in-situ ou ex-situ.

Etape b) optionnelle de séparation

- 5 **[0035]** L'étape de séparation de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement est optionnelle.
- [0036]** Dans le cas où l'étape de séparation de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement n'est pas mise en oeuvre, au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement est introduite dans la section permettant la mise en oeuvre de l'étape c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant sans changer de composition chimique et sans perte de pression significative. Par « perte de pression significative », on entend une perte de pression provoquée par une vanne ou une turbine de détente, qu'on pourrait estimer à une perte de pression de plus de 10% de la pression totale. L'homme du métier utilise généralement ces pertes de pression ou détentes lors des étapes de séparation.
- 10 **[0037]** Lorsque l'étape de séparation est mise en oeuvre sur l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement, celle-ci est éventuellement complétée par d'autres étapes de séparation supplémentaires, permettant de séparer au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde.
- 15 **[0038]** Par « fraction légère », on entend une fraction dans laquelle au moins 90% des composés ont un point d'ébullition inférieur à 350°C.
- [0039]** Par « fraction lourde », on entend une fraction dans laquelle au moins 90% des composés ont un point d'ébullition supérieur ou égal à 350°C. De préférence, la fraction légère obtenue lors de l'étape b) de séparation comprend une phase gazeuse et au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel. La fraction lourde comprend de préférence une fraction distillat sous vide et une fraction résidu sous vide et/ou une fraction résidu atmosphérique.
- 20 **[0040]** L'étape b) de séparation peut être mise en oeuvre par toute méthode connue de l'homme du métier. Cette méthode peut être choisie parmi une séparation haute ou basse pression, une distillation haute ou basse pression, un stripage haute ou basse pression, et les combinaisons de ces différentes méthodes pouvant opérer à différentes pressions et températures.
- 25 **[0041]** Selon un premier mode de réalisation de la présente invention, l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement subit une étape b) de séparation avec décompression. Selon ce mode de réalisation, la séparation est de préférence effectuée dans une section de fractionnement qui peut d'abord comprendre un séparateur haute pression haute température (HPHT), et éventuellement un séparateur haute pression basse température (HPBT), suivi ensuite éventuellement d'une section de distillation atmosphérique et/ou d'une section de distillation sous vide. L'effluent de l'étape a) peut être envoyé dans une section de fractionnement, généralement dans un séparateur HPHT permettant d'obtenir une fraction légère et une fraction lourde contenant majoritairement des composés bouillants à au moins 350°C. De manière générale, la séparation n'est de préférence pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à une séparation de type instantané (ou flash selon la terminologie anglo-saxonne). Le point de coupe de la séparation se situe avantageusement entre 200 et 400°C.
- 30 **[0042]** De préférence, ladite fraction lourde peut ensuite être fractionnée par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique, contenant de préférence au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel, et une fraction résidu atmosphérique. Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique peut également être fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillat sous vide, contenant de préférence du gazole sous vide, et une fraction résidu sous vide. Au moins une partie de la fraction résidu sous vide et/ou de la fraction résidu atmosphérique sont avantageusement envoyées dans l'étape c) d'hydrocraquage. Une partie de la fraction résidu sous vide et/ou de la fraction résidu atmosphérique peut (vent) également être utilisée (s) directement comme base de fioul, notamment comme base de fioul à basse teneur en soufre. Une partie de la fraction résidu sous vide et/ou de la fraction résidu atmosphérique peut (vent) également être envoyée (s) vers un autre procédé de conversion, notamment un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé.
- 35 **[0043]** Selon un deuxième mode de réalisation, l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement subit une étape b) de séparation sans décompression. Selon ce mode de réalisation, l'effluent de l'étape a) d'hydrotraitement est envoyé dans une section de fractionnement, généralement dans un séparateur HPHT, ayant un point de coupe entre 200 et 450°C permettant d'obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde. De manière générale, la séparation n'est de préférence pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à une séparation de type instantané (ou flash selon la terminologie anglo-saxonne). La fraction lourde peut ensuite être directement envoyée dans l'étape c) d'hydrocraquage.
- 40 **[0044]** La fraction légère peut subir d'autres étapes de séparation. Avantageusement, elle peut être soumise à une distillation atmosphérique permettant d'obtenir une fraction gazeuse, au moins une fraction légère d'hydrocarbures liquides de type naphta, kérosène et/ou diesel et une fraction distillat sous vide, la dernière pouvant être au moins en partie envoyée dans l'étape c) d'hydrocraquage. Une autre partie du distillat sous vide peut être utilisée comme fluxant d'un fioul. Une autre partie du distillat sous vide peut être valorisée en étant soumise à une étape d'hydrocraquage et/ou de craquage catalytique en lit fluidisé.
- 45
- 50
- 55

[0045] La séparation sans décompression permet une meilleure intégration thermique et se traduit par une économie d'énergie et d'équipement. En outre, ce mode de réalisation présente des avantages technico-économiques étant donné qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter la pression des flux après séparation avant l'étape d'hydrocraquage ultérieure. Le fractionnement intermédiaire sans décompression étant plus simple que le fractionnement avec décompression, le coût d'investissements est donc avantageusement réduit.

[0046] Les fractions gazeuses issues de l'étape de séparation subissent de préférence un traitement de purification pour récupérer l'hydrogène et le recycler vers les réacteurs d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, voire dans l'étape de précipitation. La présence de l'étape de séparation entre l'étape a) d'hydrotraitement et l'étape c) d'hydrocraquage, permet de façon avantageuse de disposer de deux circuits d'hydrogène indépendants, un relié à l'hydrotraitement, l'autre à l'hydrocraquage, et qui, selon le besoin, peuvent être reliés l'un à l'autre. L'appoint d'hydrogène peut se faire au niveau de la section d'hydrotraitement ou au niveau de la section d'hydrocraquage ou au niveau des deux. L'hydrogène de recyclage peut alimenter la section d'hydrotraitement ou la section d'hydrocraquage ou les deux. Un compresseur peut éventuellement être en commun aux deux circuits d'hydrogène. Le fait de pouvoir relier les deux circuits d'hydrogène permet une optimisation de la gestion d'hydrogène et de limiter les investissements en terme de compresseurs et/ou unités de purification des effluents gazeux. Les différents modes de réalisation de la gestion d'hydrogène utilisable dans la présente invention sont décrits dans la demande de brevet FR 2957607.

[0047] La fraction légère obtenue à l'issue de l'étape b) de séparation, qui comprend des hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel ou autres, notamment GPL et gazole sous vide, peut être valorisée selon les méthodes sont bien connues de l'homme du métier. Les produits obtenus peuvent être intégrés à des formulations carburants (aussi appelé « pools » carburants selon la terminologie anglo-saxonne) ou subir des étapes de raffinage supplémentaires. Le(s) fraction(s) naphta, kérosène, gazole et le gazole sous vide peuvent être soumises à un ou plusieurs traitements, par exemple hydrotraitement, hydrocraquage, alkylation, isomérisation, reformage catalytique, craquage catalytique ou thermique, pour les amener de façon séparée ou en mélange aux spécifications requises qui peuvent porter sur la teneur en soufre, sur le point de fumée, sur l'indice d'octane, de cétane, et autres.

[0048] La fraction légère obtenue à l'issue de l'étape b) peut être utilisée au moins en partie pour former la coupe de distillat selon l'invention utilisée dans l'étape e) de précipitation des sédiments, ou pour être mélangée avec ladite coupe de distillat selon l'invention.

[0049] Une partie de la fraction lourde issue de l'étape b) de séparation peut être utilisée pour former la coupe de distillat selon l'invention utilisée dans l'étape e) de précipitation des sédiments.

Etape c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant

[0050] Au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement ou au moins une partie de la fraction lourde issue de l'étape b) est envoyée selon le procédé de la présente invention à une étape c) d'hydrocraquage qui est réalisée dans au moins un réacteur, avantageusement deux réacteurs, contenant au moins un catalyseur supporté en lit bouillonnant. Ledit réacteur peut fonctionner à courant ascendant de liquide et de gaz. L'objectif principal de l'hydrocraquage est de convertir la charge hydrocarbonée lourde en coupes plus légères tout en la raffinant partiellement.

[0051] Selon un mode de réalisation de la présente invention, une partie de la charge hydrocarbonée initiale peut être injectée directement en entrée de la section d'hydrocraquage c) en lit bouillonnant, en mélange avec l'effluent de la section d'hydrotraitement a) en lit fixe ou la fraction lourde issue de l'étape b), sans que cette partie de la charge hydrocarbonée n'ait été traitée dans la section d'hydrotraitement a) en lit fixe. Ce mode de réalisation peut s'apparenter à un court-circuit partiel de la section d'hydrotraitement a) en lit fixe.

[0052] Selon une variante, une co-charge peut être introduite en entrée de la section d'hydrocraquage c) en lit bouillonnant avec l'effluent de la section d'hydrotraitement a) en lit fixe ou la fraction lourde issue de l'étape b). Cette co-charge peut être choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, les huiles désasphaltées, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des fractions hydrocarbonées ou un mélange de fractions hydrocarbonées pouvant être choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide, notamment une huile de coupe légère (LCO), une huile de coupe lourde (HCO), une huile décantée, ou pouvant venir de la distillation, les fractions gazoles notamment celles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide. Selon une autre variante et dans le cas où la section d'hydrocraquage dispose de plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, cette co-charge peut être injectée en partie ou totalement dans un des réacteurs en aval du premier réacteur.

[0053] L'hydrogène nécessaire à la réaction d'hydrocraquage peut être déjà présent en quantité suffisante dans l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement injecté en entrée de la section d'hydrocraquage c) en lit bouillonnant. Il est toutefois préférable de prévoir un apport d'hydrogène supplémentaire en entrée de la section d'hydrocraquage c). Dans le cas où la section d'hydrocraquage dispose de plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, de l'hydrogène peut être injecté en entrée de chaque réacteur. L'hydrogène injecté peut être un flux d'appoint et/ou un flux de recyclage.

[0054] La technologie en lit bouillonnant est bien connue de l'homme du métier. Seules les principales conditions

opératoires seront décrites ici. Les technologies à lits bouillonnants utilisent classiquement des catalyseurs supportés sous forme d'extrudés dont le diamètre est généralement de l'ordre de 1 millimètre ou moins. Les catalyseurs restent à l'intérieur des réacteurs et ne sont pas évacués avec les produits, sauf lors des phases d'appoint et de soutirage de catalyseurs nécessaire pour maintenir l'activité catalytique. Les niveaux de température peuvent être élevés afin d'obtenir des conversions élevées tout en minimisant les quantités de catalyseurs mis en oeuvre. L'activité catalytique peut être maintenue constante grâce au remplacement en ligne du catalyseur. Il n'est donc pas nécessaire d'arrêter l'unité pour changer le catalyseur usagé, ni d'augmenter les températures de réaction le long du cycle pour compenser la désactivation. De plus, le fait de travailler à des conditions opératoires constantes permet avantageusement d'obtenir des rendements et des qualités de produits constants le long du cycle. Aussi, du fait que le catalyseur est maintenu en agitation par un recyclage important de liquide, la perte de charge sur le réacteur reste faible et constante. En raison de l'attrition des catalyseurs dans les réacteurs, les produits sortant des réacteurs peuvent contenir des particules fines de catalyseur.

[0055] Les conditions de l'étape c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant peuvent être des conditions classiques d'hydrocraquage en lit bouillonnant d'une charge hydrocarbonée. On peut opérer sous une pression absolue comprise entre 2,5 MPa et 35 MPa, préférentiellement entre 5 MPa et 25 MPa, plus préférentiellement entre 6 MPa et 20 MPa, et encore plus préférentiellement entre 11 MPa et 20 MPa à une température comprise entre 330°C et 550°C, préférentiellement entre 350°C et 500°C. La vitesse spatiale (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont des paramètres que l'on fixe en fonction des caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. La VVH qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge divisé par le volume total du réacteur se situe généralement dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 10 h⁻¹, préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹ et plus préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 1 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est habituellement de 50 à 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide, le plus souvent de 100 Nm³/m³ à 1500 Nm³/m³ et de préférence de 200 Nm³/m³ à 1200 Nm³/m³.

[0056] On peut utiliser un catalyseur granulaire classique d'hydrocraquage comprenant, sur un support amorphe, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII, par exemple du nickel et/ou du cobalt, le plus souvent en association avec au moins un métal du groupe VIB, par exemple du molybdène et/ou du tungstène. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5% à 10% en poids de nickel et de préférence de 1% à 5% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1% à 30% en poids de molybdène, de préférence de 5% à 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) sur un support minéral amorphe. Ce support peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est habituellement inférieure à 20% en poids et le plus souvent inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃ est présent, sa concentration est habituellement inférieure à 10% en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine γ (gamma) ou η (éta). Ce catalyseur peut être sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII peut être comprise entre 5% et 40% en poids, de préférence entre 7% et 30% en poids, et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1, de préférence entre 10 et 2.

[0057] Le catalyseur usagé peut être en partie remplacé par du catalyseur frais, généralement par soutirage en bas du réacteur et introduction en haut du réacteur de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier, c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon continue ou quasi continue. On peut également introduire le catalyseur par le bas et le soutirer par le haut du réacteur. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,05 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydrocraquage. Le réacteur d'hydrocraquage comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme avant sa réinjection dans l'étape (b) d'hydrocraquage.

[0058] L'étape c) d'hydrocraquage selon le procédé de l'invention peut être mise en oeuvre dans les conditions du procédé H-OIL® tel que décrit par exemple dans le brevet US 6270654.

[0059] L'hydrocraquage en lit bouillonnant peut se faire dans un seul réacteur ou dans plusieurs réacteurs, de préférence deux, disposés en série. Le fait d'utiliser au moins deux réacteurs en lit bouillonnant en série permet d'obtenir des produits de meilleure qualité et avec un meilleur rendement. De plus, l'hydrocraquage en deux réacteurs permet d'avoir une opérabilité améliorée au niveau de la flexibilité des conditions opératoires et du système catalytique. De préférence, la température du deuxième réacteur en lit bouillonnant est au moins 5°C plus élevée que celle du premier

réacteur en lit bouillonnant. La pression du deuxième réacteur peut être de 0,1 MPa à 1 MPa plus faible que pour le premier réacteur pour permettre l'écoulement d'au moins une partie de l'effluent issue de la première étape sans qu'un pompage soit nécessaire. Les différentes conditions opératoires en termes de température dans les deux réacteurs d'hydrocraquage sont sélectionnées pour pouvoir contrôler l'hydrogénation et la conversion de la charge en produits souhaités dans chaque réacteur.

[0060] Dans le cas où l'étape c) d'hydrocraquage est réalisée en deux sous-étapes c1) et c2) dans deux réacteurs disposés en série, l'effluent obtenu à l'issue de la première sous-étape c1) peut éventuellement être soumis à une étape de séparation de la fraction légère et de la fraction lourde, et au moins une partie, de préférence la totalité, de ladite fraction lourde peut être traitée dans la seconde sous-étape c2) d'hydrocraquage. Cette séparation est avantageusement faite dans un séparateur inter-étape, tel que décrit par exemple dans le brevet US 6270654, et permet notamment d'éviter le sur-craquage de la fraction légère dans le deuxième réacteur d'hydrocraquage. Il est également possible de transférer en totalité ou en partie le catalyseur usagé soutiré du réacteur de la première sous-étape (b1) d'hydrocraquage, opérant à plus basse température, directement au réacteur de la deuxième sous-étape (b2), opérant à température plus élevée, ou de transférer en totalité ou en partie le catalyseur usagé soutiré du réacteur de la deuxième sous-étape (b2) directement au réacteur de la première sous-étape (b1). Ce système de cascade est par exemple décrit dans le brevet US 4816841.

[0061] L'étape d'hydrocraquage peut aussi se faire avec plusieurs réacteurs en parallèle (généralement deux) dans le cas de grosse capacité. L'étape d'hydrocraquage peut ainsi comporter plusieurs étages en série, éventuellement séparés d'un séparateur inter-étape, chaque étage étant constitué de un ou plusieurs réacteurs en parallèle.

Étape d) de séparation de l'effluent d'hydrocraquage

[0062] Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape d) de séparation permettant l'obtention d'au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide lourde.

[0063] L'effluent obtenu à l'issue de l'étape c) d'hydrocraquage comprend une fraction liquide et une fraction gazeuse contenant les gaz, notamment H₂, H₂S, NH₃, et des hydrocarbures en C1-C4. Cette fraction gazeuse peut être séparée de l'effluent à l'aide des dispositifs de séparation bien connus de l'homme du métier, notamment à l'aide d'un ou plusieurs ballons séparateurs pouvant opérer à différentes pressions et températures, éventuellement associés à un moyen de stripping à la vapeur ou à l'hydrogène et à une ou plusieurs colonnes de distillation. L'effluent obtenu à l'issue de l'étape c) d'hydrocraquage est avantageusement séparé dans au moins un ballon séparateur en au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide lourde. Ces séparateurs peuvent par exemple être des séparateurs haute pression haute température (HPHT) et/ou des séparateurs haute pression basse température (HPBT).

[0064] Après un éventuel refroidissement, cette fraction gazeuse est de préférence traitée dans un moyen de purification d'hydrogène de façon à récupérer l'hydrogène non consommé lors des réactions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Le moyen de purification d'hydrogène peut être un lavage aux amines, une membrane, un système de type PSA, ou plusieurs de ces moyens disposés en série. L'hydrogène purifié peut alors avantageusement être recyclé dans le procédé selon l'invention, après une éventuelle recompression. L'hydrogène peut être introduit en entrée de l'étape a) d'hydrotraitement et/ou à différents endroits au cours de l'étape a) d'hydrotraitement et/ou en entrée de l'étape c) d'hydrocraquage et/ou à différents endroits au cours de l'étape c) d'hydrocraquage, voire dans l'étape de précipitation.

[0065] L'étape d) de séparation peut comprendre également une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. Avantageusement, l'étape de séparation d) comprend en outre au moins une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique et au moins une fraction résidu atmosphérique. La fraction distillat atmosphérique peut contenir des bases carburants (naphta, kérosène et/ou diesel) valorisables commercialement, par exemple en raffinerie pour la production de carburants automobile et d'aviation.

[0066] En outre, l'étape de séparation d) du procédé selon l'invention peut avantageusement comprendre en outre au moins une distillation sous vide dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation et/ou la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est (sont) fractionnée(s) par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide. De manière préférée, l'étape d) de séparation comprend tout d'abord une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique et au moins une fraction résidu atmosphérique, puis une distillation sous vide dans laquelle la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est fractionnée par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide. La fraction distillat sous vide contient typiquement des fractions de type gazole sous vide.

[0067] Au moins une partie de la fraction résidu sous vide peut être recyclée dans l'étape c) d'hydrocraquage.

[0068] Une partie de fraction liquide lourde issue de l'étape d) de séparation peut être utilisée pour former la coupe de distillat selon l'invention utilisée dans l'étape e) de précipitation des sédiments.

Etape e) : Précipitation des sédiments

[0069] La fraction liquide lourde obtenue à l'issue de l'étape d) de séparation contient des sédiments organiques qui résultent des conditions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage et des résidus de catalyseurs. Une partie des sédiments est constituée d'asphaltènes précipités dans les conditions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage et sont analysés comme des sédiments existants (IP375).

[0070] En fonction des conditions d'hydrocraquage, la teneur en sédiments dans la fraction liquide lourde varie. D'un point de vue analytique, on distingue les sédiments existants (IP375) et les sédiments après vieillissement (IP390) qui incluent les sédiments potentiels. Or, des conditions d'hydrocraquage poussées, c'est-à-dire lorsque le taux de conversion est par exemple supérieur à 40 ou 50%, provoquent la formation de sédiments existants et de sédiments potentiels.

[0071] Afin d'obtenir un fioul ou une base de fioul répondant aux recommandations d'une teneur en sédiments après vieillissement (mesurée selon la méthode ISO 10307-2) inférieure ou égale à 0,1%, le procédé selon l'invention comprend une étape de précipitation permettant d'améliorer l'efficacité de séparation des sédiments et ainsi d'obtenir des fiouls ou des bases de fiouls stables, c'est à dire une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

[0072] L'étape de précipitation selon le procédé de l'invention comprend la mise en contact de la fraction liquide lourde issue de l'étape d) de séparation avec une coupe de distillat dont au moins 20% poids présente une température d'ébullition supérieure ou égale à 100°C, de préférence supérieure ou égale à 120°C, de manière plus préférée supérieure ou égale à 150°C. Dans une variante selon l'invention, la coupe de distillat se caractérise en ce qu'elle comprend au moins 25% poids ayant une température d'ébullition supérieure ou égale à 100°C, de préférence supérieure ou égale à 120°C, de manière plus préférée supérieure ou égale à 150°C.

[0073] De manière avantageuse, au moins 5% poids, voire 10% poids de la coupe de distillat selon l'invention présente une température d'ébullition d'au moins 252°C.

[0074] De manière plus avantageuse, au moins 5% poids, voire 10% poids de la coupe de distillat selon l'invention présente une température d'ébullition d'au moins 255°C.

[0075] Ladite coupe de distillat peut en partie, voire en totalité provenir des étapes b) et/ou d) de séparation de l'invention ou d'un autre procédé de raffinage ou encore d'un autre procédé chimique.

[0076] L'utilisation de la coupe de distillat selon l'invention présente également l'avantage de s'affranchir de l'utilisation majoritaire de coupes à fortes valeurs ajoutées telles que les coupes pétrochimiques, naphta...

[0077] La coupe de distillat selon l'invention comprend avantageusement des hydrocarbures ayant plus de 12 atomes de carbones, de préférence des hydrocarbures ayant plus de 13 atomes de carbones, de manière plus préférée des hydrocarbures ayant entre 13 et 40 atomes de carbones.

[0078] La coupe de distillat peut être utilisée en mélange avec une coupe de type naphta et/ou une coupe de type gazole sous vide et/ou résidu sous vide. Ladite coupe de distillat peut être utilisée en mélange avec la fraction légère obtenue à l'issue de l'étape b), la fraction lourde issue de l'étape b), la fraction liquide lourde issue de l'étape d), ces fractions pouvant être prises seules ou en mélange. Dans le cas où la coupe de distillat selon l'invention est mélangée avec une autre coupe, une fraction légère et/ou une fraction lourde telle que indiquée ci-dessus, les proportions sont choisies de telle sorte que le mélange résultant respecte les caractéristiques de la coupe de distillat selon l'invention.

[0079] L'étape e) de précipitation selon l'invention permet d'obtenir l'ensemble des sédiments existants et potentiels (en convertissant les sédiments potentiels en sédiments existants) de manière à les séparer efficacement et ainsi atteindre la teneur en sédiments après vieillissement (mesurée selon la méthode ISO 10307-2) de 0,1% poids maximum.

[0080] L'étape e) de précipitation selon l'invention est avantageusement mise en oeuvre pendant un temps de séjour inférieur à 500 minutes, de préférence inférieur à 300 minutes, de manière plus préférée inférieur à 60 minutes, à une température entre 25 et 350°C, de préférence entre 50 et 350°C, de préférence entre 65 et 300°C et de manière plus préférée entre 80 et 250°C. La pression de l'étape de précipitation est avantageusement inférieure à 20 MPa, de préférence inférieure à 10 MPa, plus préférentiellement inférieure à 3 MPa et encore plus préférentiellement inférieure à 1,5 MPa. Le ratio massique entre la coupe de distillat selon l'invention et la fraction lourde obtenue à l'issue de l'étape d) de séparation est compris 0.01 et 100, de préférence entre 0.05 et 10, de manière plus préférée entre 0,1 et 5, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 2. Lorsque la coupe de distillat selon l'invention est tirée du procédé, il est possible d'accumuler cette coupe pendant une période de démarrage de manière à atteindre le ratio désiré.

[0081] La coupe de distillat selon l'invention peut également provenir en partie de l'étape g) de récupération de la fraction hydrocarbonée liquide.

[0082] L'étape e) de précipitation peut être réalisée à l'aide de plusieurs équipements. Un mélangeur statique ou une cuve agitée peuvent éventuellement être utilisés de manière à favoriser le contact efficace entre la fraction liquide lourde obtenue à l'issue de l'étape d) de séparation et la coupe de distillat selon l'invention. Un ou plusieurs échangeurs peut(vent) être utilisé(s) avant ou après mélange de la fraction liquide lourde obtenue à l'issue de l'étape d) et la coupe de distillat selon l'invention de manière à atteindre la température désirée. Une ou plusieurs capacité(s) peut(vent) être utilisée(s) en série ou en parallèle tel qu'un ballon horizontal ou vertical, éventuellement avec une fonction de décantation

pour éliminer une partie des solides les plus lourds. Une cuve agitée et éventuellement équipée d'une double enveloppe permettant une régulation de la température peut également être utilisée. Cette cuve peut être munie d'un soutirage en fond pour éliminer une partie des solides les plus lourds.

[0083] Avantageusement, l'étape e) de précipitation est réalisée en présence d'un gaz inerte et/ou d'un gaz oxydant et/ou d'un liquide oxydant et/ou de l'hydrogène, de préférence issu du procédé de l'invention, notamment des étapes de séparation b) et/ou c).

[0084] L'étape e) de précipitation des sédiments peut être réalisée en présence d'un gaz inerte tel que le diazote, ou en présence d'un gaz oxydant tel que le dioxygène, l'ozone ou les oxydes d'azotes, ou en présence d'un mélange contenant un gaz inerte et un gaz oxydant tel que l'air ou l'air appauvri par de l'azote. La mise en oeuvre d'un gaz oxydant présente l'avantage d'accélérer le processus de précipitation.

[0085] L'étape e) de précipitation des sédiments peut être réalisée en présence d'un liquide oxydant permettant d'accélérer le processus de précipitation. On entend par « liquide oxydant » un composé oxygéné, par exemple un peroxyde tel que l'eau oxygénée, ou encore une solution oxydante minérale telle qu'une solution de permanganate de potassium ou un acide minéral tel que l'acide sulfurique. Selon cette variante, le liquide oxydant est alors mélangé avec la fraction liquide lourde issue de l'étape d) de séparation et la coupe de distillat selon l'invention lors de la mise en oeuvre de l'étape e) de précipitation des sédiments.

[0086] A l'issue de l'étape e), on obtient une fraction hydrocarbonée à teneur enrichie en sédiments existants mélangée au moins en partie avec la coupe de distillat selon l'invention. Ce mélange est envoyé dans l'étape f) de séparation physique des sédiments.

Etape f) : Séparation des sédiments

[0087] Le procédé selon l'invention comprend en outre une étape f) de séparation physique des sédiments et des fines de catalyseurs pour obtenir une fraction hydrocarbonée liquide.

[0088] La fraction liquide lourde obtenue à l'issue de l'étape e) de précipitation contient des sédiments organiques de type asphaltènes précipités qui résultent des conditions d'hydrocraquage et des conditions de précipitation selon l'invention. Cette fraction liquide lourde peut aussi contenir des fines de catalyseurs issues de l'attrition de catalyseurs de type extrudés dans la mise en oeuvre de réacteur d'hydrocraquage.

[0089] Ainsi, au moins une partie de la fraction liquide lourde issue de l'étape e) de précipitation est soumise à une séparation des sédiments et des résidus de catalyseurs, au moyen d'un moyen de séparation physique choisi parmi un filtre, une membrane de séparation, un lit de solides filtrant de type organique ou inorganique, une précipitation électrostatique, un filtre électrostatique, un système de centrifugation, une décantation, un décanteur centrifuge, un soutirage par vis sans fin, ou une extraction physique. Une combinaison, en série et/ou en parallèle et pouvant fonctionner de manière séquentielle, de plusieurs moyens de séparation du même type ou de type différent peut être utilisée lors de cette étape f) de séparation des sédiments et résidus de catalyseurs. Une de ces techniques de séparation solide-liquide peut nécessiter l'utilisation périodique d'une fraction légère de rinçage, issue du procédé ou non, permettant par exemple le nettoyage d'un filtre et l'évacuation des sédiments.

[0090] A l'issue de l'étape f) de séparation des sédiments, on obtient une fraction hydrocarbonée liquide (à teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids) comprenant une partie de la coupe de distillat selon l'invention introduite lors de l'étape e).

Etape g) : Récupération de la fraction hydrocarbonée liquide

[0091] Selon l'invention, le mélange issue de l'étape f) est avantagement introduit dans une étape g) de récupération de la fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids consistant à séparer la fraction hydrocarbonée liquide issue de l'étape f) de la coupe de distillat introduite lors de l'étape e). L'étape g) est une étape de séparation similaire aux étapes b) et d) de séparation. L'étape g) peut être mise oeuvre au moyen d'équipements de type ballons séparateurs et/ou colonnes de distillations de manière à séparer d'une part au moins une partie de la coupe de distillat introduite lors de l'étape e) et d'autre part la fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids.

[0092] Avantagement, une partie de la coupe de distillat séparée de l'étape g) est recyclée dans l'étape e) de précipitation.

[0093] Ladite fraction hydrocarbonée liquide peut avantagement servir comme base de fioul ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute, ayant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure à 0,1% poids. Avantagement, ladite fraction hydrocarbonée liquide est mélangée avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée, la coupe de distillat selon l'invention.

[0094] Selon un mode de réalisation particulier, une partie de la coupe de distillat selon l'invention peut être laissée dans la fraction hydrocarbonée liquide à teneur réduite en sédiments de manière à ce que la viscosité du mélange soit directement celle d'un grade de fioul souhaité, par exemple 180 ou 380 cSt à 50°C.

5 Fluxaae

[0095] Les fractions hydrocarbonées liquides selon l'invention peuvent, au moins en partie, avantageusement être utilisées comme bases de fioul ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute à teneur en sédiments après vieillissement (mesurée selon la méthode ISO 10307-2) inférieure ou égale à 0,1% en poids.

10 **[0096]** Par « fioul », on entend dans l'invention une fraction hydrocarbonée utilisable comme combustible. Par « base de fioul », on entend dans l'invention une fraction hydrocarbonée qui, mélangée à d'autres bases, constitue un fioul.

[0097] Pour obtenir un fioul, les fractions hydrocarbonées liquides issues de l'étape f) ou g) peuvent être mélangées avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée, la coupe de distillat selon l'invention. De préférence, on utilisera 15 un kérosène, du gazole et/ou du distillat sous vide produit dans le procédé de l'invention.

[0098] De manière optionnelle, une partie des fluxants peut être introduite comme étant une partie ou la totalité de la coupe de distillat selon l'invention.

20 Description de la figure 1

[0099] La figure 1 décrit schématiquement un exemple de mise en oeuvre de l'invention sans en limiter la portée.

[0100] La charge hydrocarbonée (1) et de l'hydrogène (2) sont mis en contact dans une zone d'hydrotraitement en lit fixe (étape a). L'effluent (3) issu de la zone d'hydrotraitement est envoyé dans une zone de séparation (étape optionnelle 25 de séparation b)) permettant d'obtenir au moins une fraction légère d'hydrocarbures (4) et une fraction lourde (5) contenant des composés bouillant à au moins 350°C. L'effluent (3) issu de la zone d'hydrotraitement notamment en l'absence de l'étape b) optionnelle, ou une fraction lourde (5) issue de la zone de séparation b) (lorsque l'étape b) est mise en oeuvre) est envoyée vers la zone c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant. L'effluent (6) issu de la zone c) d'hydrocraquage est envoyé dans une zone de séparation d) pour obtenir au moins une fraction gazeuse (7) et au moins une fraction 30 liquide lourde (8). Cette fraction liquide (8) est mise en contact avec la coupe de distillat (9) selon l'invention lors d'une étape e) de précipitation dans la zone e) de précipitation. L'effluent (10) constitué d'une fraction lourde et de sédiments est traité dans une zone de séparation physique f) permettant d'éliminer une fraction comprenant des sédiments (12) et de récupérer une fraction hydrocarbonée liquide (11) à teneur réduite en sédiments. La fraction hydrocarbonée liquide (11) est ensuite traitée dans une zone g) de récupération d'une part de la fraction hydrocarbonée liquide (14) ayant une 35 teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1% en poids, et d'autre part d'une fraction (13) contenant au moins une partie de la coupe de distillat introduite lors de l'étape e) dans la zone e).

[0101] Plusieurs variantes telles que indiquées dans la description peuvent être réalisées. Quelques variantes sont décrites ci-dessous. Dans une variante, la zone b) de séparation entre la zone a) d'hydrotraitement en lit fixe et la zone 40 c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant, est mise en oeuvre avec décompression. Dans une autre variante, la zone b) de séparation entre la zone a) d'hydrotraitement en lit fixe et la zone c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant, est mise en oeuvre sans décompression. Il est également possible qu'au moins une partie de l'effluent issu de la zone a) d'hydrotraitement soit introduite directement dans la zone c) d'hydrocraquage en lit bouillonnant sans changer de composition chimique et sans perte de pression significative, c'est-à-dire sans décompression.

45 EXEMPLE :

[0102] L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée. On traite un résidu sous vide (RSV Oural) contenant 87,0% en poids de composés bouillant à une température supérieure à 520°C, ayant une densité de 9,5°API et une teneur en soufre de 2,72% en poids.

50 **[0103]** La charge a été soumise à une étape d'hydrotraitement incluant deux réacteurs permutables. Les trois catalyseurs NiCoMo sur Alumine utilisés en série sont vendus par la société Axens sous les références HF858 (catalyseur d'hydrodémétallation :HDM), HM848 (catalyseur de transition) et HT438 (catalyseur d'hydrodésulfuration : HDS). Les conditions opératoires sont données dans le tableau 1.

55 Tableau 1 : Conditions opératoires lit fixe étape d'hydrotraitement

Catalyseurs HDM, transition et HDS	NiCoMo sur alumine
Température (°C)	370

EP 3 303 523 B1

(suite)

	Catalyseurs HDM, transition et HDS	NiCoMo sur alumine
5	Pression partielle H2 (MPa)	15
	VVH (h-1, Sm3/h charge fraîche /m3 de catalyseur lit fixe)	0,18
	H2 / HC entrée section lit fixe hors consommation H2 (Nm3 / m3 de charge fraîche)	1000

10 **[0104]** L'effluent de l'hydrotraitement est ensuite soumis à une étape de séparation permettant de récupérer une fraction légère (gaz) et une fraction lourde contenant une majorité de composés bouillant à plus de 350°C (fraction 350°C+).

15 **[0105]** La fraction lourde (fraction 350°C+) est ensuite traitée dans une étape d'hydrocraquage comprenant deux réacteurs successifs en lit bouillonnant. Les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Conditions opératoires de la section d'hydrocraquage

		2 lits bouillonnants
20	Catalyseurs	NiMo sur alumine
	Température R1 (°C)	423
	Température R2 (°C)	431
25	Pression partielle H2 (MPa)	13.5
	VVH "réacteurs" (h-1, Sm3/h charge fraîche /m3 de réacteurs)	0,3
	VVH "catalyseurs lit bouillonnant" (h-1, Sm3/h charge fraîche /m3 de catalyseurs lit bouillonnant)	0,6
30	H2 / HC entrée section d'hydrocraquage hors consommation H2 (Nm3 / m3 de charge fraîche)	600

[0106] Le catalyseur NiMo sur Alumine utilisé est vendu par la société Axens sous la référence HOC-548.

35 **[0107]** L'effluent de l'étape d'hydrocraquage est ensuite soumis à une étape de séparation permettant de séparer une fraction gazeuse et une fraction liquide lourde au moyen de séparateurs. La fraction liquide lourde est ensuite distillée dans une colonne de distillation atmosphérique de manière à récupérer des distillats et un résidu atmosphérique.

[0108] Des prélèvements, pesés et analysés permettent d'établir un bilan matière global de l'enchaînement hydrotraitement en lit fixe + hydrocraquage en lit bouillonnant.

40 **[0109]** Les rendements et les teneurs en soufre de chaque fraction obtenue dans les effluents sortant des enchaînements globaux sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3 : Rendement (Rdt) et teneur en soufre (S) de l'effluent de la section hydrocraquage (% pds / charge)

	Hydrotraitement lit fixe + séparation + Hydrocraquage 2 lits bouillonnants (423/431°C)	
45	Rdt (%pds)	S (%pds)
	Produits	
	NH3	0
	H2S	94,12
50	C1-C4 (gaz)	0
	Naphta léger (PI - 100°C)	0,01
	Naphta lourd (100-150°C)	0,02
	Kérosène (150°C-225°C)	0,03
55	Diesel (225°C - 350°C)	0,05

EP 3 303 523 B1

(suite)

	Hydrotraitement lit fixe + séparation + Hydrocraquage 2 lits bouillonnants (423/431°C)	
Produits	Rdt (%pds)	S (%pds)
Distillat sous vide (350°C - 520°C)	31,5	0,28
Résidu sous vide (520°C+)	29,3	0,47

[0110] Le résidu atmosphérique RA (coupe 350°C+ soit la somme du distillat sous vide et du résidu sous vide) est soumis à un traitement selon plusieurs variantes :

A) une variante A (non-conforme à l'invention) dans laquelle on filtre le résidu atmosphérique RA au moyen d'un filtre poreux métallique de marque Pall®. La teneur en sédiments après vieillissement est mesurée sur le résidu atmosphérique récupéré après séparation des sédiments.

B) une variante B dans laquelle une étape de précipitation (conforme à l'invention) est réalisée en mélangeant sous agitation à 80°C pendant 1 minute le résidu atmosphérique RA et une coupe de distillat selon l'invention dans différentes proportions décrites au tableau 5 :

- mélange 1 : mélange de 50% poids de résidu atmosphérique (RA) et de 50% poids de la coupe de distillat X,
- mélange 2 : mélange de 50% poids de résidu atmosphérique (RA) et de 50 % poids de la coupe de distillat Y,
- mélange 3 : mélange de 50% poids de résidu atmosphérique (RA) et de 50% poids de la coupe de distillat Z.

[0111] Le résidu atmosphérique qui correspond à la fraction 350°C+ de l'effluent de l'étape d'hydrocraquage est caractérisé par une teneur en sédiments (IP375) de 0,3% m/m et une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) de 0,7% m/m.

[0112] Les courbes de distillation simulée des coupes de distillat X, Y et Z dans les mélanges 1, 2 et 3 sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4: Courbes de distillation simulée des coupes de distillat X, Y et Z

Coupe de distillat X		Coupe de distillat Y		Coupe de distillat Z	
% poids distillé	Température (°C)	% poids distillé	Température (°C)	% poids distillé	Température (°C)
5	105	5	153	5	223
10	156	10	198	10	235
20	198	20	225	20	252
30	230	30	244	30	268
40	252	40	262	40	282
50	271	50	277	50	295
60	291	60	294	60	308
70	308	70	308	70	321
80	324	80	322	80	331
90	339	90	336	90	342
95	347	95	347	95	348

[0113] Les différents mélanges conduisent à l'apparition de sédiments existants (IP375) et sont ensuite soumis à une étape de séparation physique des sédiments et résidus de catalyseurs au moyen d'un filtre poreux métallique de marque Pall®. Cette étape de séparation physique des sédiments est suivie d'une étape de distillation du mélange permettant de récupérer d'une part le résidu atmosphérique à teneur réduite en sédiments, et d'autre part la coupe de distillat.

Tableau 5 : Précipitation et séparation des sédiments

	Pas de précipitation (non-conforme)	Mélange 1 (RA + coupe de distillat X)	Mélange 2 (RA + coupe de distillat Y)	Mélange 3 (RA + coupe de distillat Z)
Proportion du Résidu atmosphérique (RA) dans le mélange (% m/m)	100	50	50	50
Proportion de la coupe de distillat dans le mélange (% m/m)		50	50	50
Teneur en sédiments du mélange (mesure selon IP375 ^a % m/m)	-	0,57 ^a	0,62 ^a	0,64 ^a
Teneur en sédiments du résidu atmosphérique RA récupéré (mesure selon IP390 ^b %m/m)	0,4	< 0,1 ^b	< 0,1 ^b	< 0,1 ^b

[0114] Les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage couplées aux différentes variantes de traitement (séparation des sédiments avec étape de précipitation et récupération de la coupe distillat (variante B) ou sans étape de précipitation (variante A) du résidu atmosphérique (RA) ont un impact sur la stabilité des effluents obtenus. Ceci est illustré par les teneurs en sédiments après vieillissement mesurées dans le résidu atmosphérique RA (coupe 350°C+) avant (0,7% m/m) et après (<0,1% m/m) l'étape de précipitation et de séparation des sédiments, puis récupération de la coupe distillat.

[0115] Ainsi, les résidus atmosphériques obtenus selon l'invention, constituent d'excellentes bases de fiouls, notamment des bases de fiouls de soute ayant une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) inférieure à 0,1% poids.

[0116] Le résidu atmosphérique RA traité selon le cas « mélange 3 » du tableau 5 présentant une teneur en sédiments après vieillissement inférieure à 0,1%, une teneur en soufre de 0,37% m/m et une viscosité de 590 cSt à 50°C, est mélangé avec du diesel issu du procédé (tableau 3) ayant une teneur en soufre de 0,05% m/m et une viscosité de 2,5 cSt à 50°C, dans des proportions RA/diesel 90/10 (m/m). Le mélange obtenu a une viscosité de 336 cSt à 50°C, une teneur en soufre de 0,34% m/m et une teneur en sédiments après vieillissement (IP390) inférieure à 0,1% poids. Ce mélange constitue ainsi un fioul de soute de qualité, pouvant être vendu selon le grade RMG ou IFO 380, à basse teneur en sédiments et à basse teneur en soufre. Il pourra par exemple être brûlé en dehors des zones ECA à l'horizon 2020-25 sans que le navire soit équipé de lavage de fumées pour abattre les oxydes de soufre.

Revendications

1. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée contenant au moins une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape d'hydrotraitement en lit fixe, dans laquelle la charge hydrocarbonée et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrotraitement,

b) une étape optionnelle de séparation de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrotraitement en au moins une fraction légère d'hydrocarbures contenant des bases carburants et une fraction lourde contenant des composés bouillant à au moins 350°C,

c) une étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) ou d'au moins une partie de la fraction lourde issue de l'étape b), dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant,

d) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape c) pour obtenir au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide lourde,

e) une étape de précipitation des sédiments dans laquelle la fraction liquide lourde issue de l'étape d) de séparation est mise en contact avec une coupe de distillat dont au moins 20% poids présente une température d'ébullition supérieure ou égale à 100°C, pendant une durée inférieure à 500 minutes, à une température comprise entre 25 et 350°C, et une pression inférieure à 20 MPa,

EP 3 303 523 B1

f) une étape de séparation physique des sédiments de la fraction liquide lourde issue de l'étape e) de précipitation pour obtenir une fraction hydrocarbonée liquide,

g) une étape de récupération d'une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en sédiments, mesurée selon la méthode ISO 10307-2, inférieure ou égale à 0,1% en poids, consistant à séparer la fraction hydrocarbonée liquide issue de l'étape f) de la coupe de distillat introduite lors de l'étape e).

- 5
 - 10
 - 15
 - 20
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
 - 45
 - 50
 - 55
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la coupe de distillat comprend au moins 25% poids ayant une température d'ébullition supérieure ou égale à 100°C.
 3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2 dans lequel au moins 5% poids de la coupe de distillat présente une température d'ébullition d'au moins 252°C.
 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la coupe de distillat comprend des hydrocarbures ayant plus de 12 atomes de carbones.
 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la coupe de distillat provient en partie, voire en totalité des étapes b) et/ou d) de séparation ou d'un autre procédé de raffinage ou encore d'un autre procédé chimique.
 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie de la coupe de distillat séparée de l'étape g) est recyclée dans l'étape e) de précipitation.
 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape a) d'hydrotraitement comprend une première étape a1) d'hydrodémétallation réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes et une deuxième étape a2) subséquente d'hydrodésulfuration réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixe.
 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'hydrotraitement a) est effectuée à une température comprise entre 300°C et 500°C, sous une pression partielle d'hydrogène comprise entre 5 MPa et 35 MPa, avec une vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée comprise dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène mélangée à la charge est comprise entre 100 Nm³/m³ et 5000 Nm³/m³.
 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'hydrocraquage c) est effectuée sous une pression absolue comprise entre 2,5 MPa et 35 MPa, à une température comprise entre 330°C et 550°C, avec une vitesse spatiale comprise dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 10 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène mélangée à la charge est de 50 Nm³/m³ à 5000 Nm³/m³.
 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de précipitation est réalisée en présence d'un gaz inerte et/ou d'un gaz oxydant et/ou d'un liquide oxydant et/ou de l'hydrogène, de préférence issu des étapes de séparation b) et/ou c).
 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape f) de séparation est réalisée au moyen d'un moyen de séparation choisi parmi un filtre, une membrane de séparation, un lit de solides filtrant de type organique ou inorganique, une précipitation électrostatique, un système de centrifugation, une décantation, un soutirage par vis sans fin, ou une extraction physique.
 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge traitée est choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, les huiles désasphaltées, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange.
 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel la charge contient au moins 1% d'asphaltènes C7 et au moins 5 ppm de métaux.
 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les fractions hydrocarbonées liquides issues de l'étape f) ou g) sont mélangées avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée, la coupe de

distillat selon les revendications 1 à 4, pour obtenir un fioul.

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Behandlung einer Kohlenwasserstoffcharge, umfassend mindestens eine Kohlenwasserstofffraktion mit einem Schwefelgehalt von mindestens 0,1 Gew.-%, einer anfänglichen Siedetemperatur von mindestens 340 °C und einer endgültigen Siedetemperatur von mindestens 440 °C, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
- 10
- a) einen Schritt der Hydrobehandlung im Festbett, bei dem die Kohlenwasserstoffcharge und Wasserstoff auf einem Hydrobehandlungskatalysator in Kontakt gebracht werden,
- b) einen optionalen Schritt der Trennung des aus dem Hydrobehandlungsschritt a) kommenden Abflusses in mindestens eine leichte Kohlenwasserstofffraktion, umfassend Kraftstoffgrundlagen, und eine schwere Fraktion, umfassend bei mindestens 350 °C siedende Verbindungen,
- 15
- c) einen Schritt des Hydrocrackens mindestens eines Teils des aus dem Schritt a) kommenden Abflusses oder mindestens eines Teils der aus dem Schritt b) kommenden schweren Fraktion in mindestens einem Reaktor, der einen im Siedebett gehaltenen Katalysator enthält,
- d) einen Schritt der Trennung des aus dem Schritt c) kommenden Abflusses, um mindestens eine gasförmige Fraktion und mindestens eine schwere flüssige Fraktion zu erhalten,
- 20
- e) einen Schritt der Ausfällung der Sedimente, bei dem die schwere flüssige Fraktion aus dem Trennungsschritt d) mit einer Destillatfraktion, von der mindestens 20 Gew.-% eine Siedetemperatur größer oder gleich 100 °C aufweisen, während einer Dauer unter 500 Minuten bei einer Temperatur zwischen 25 und 350 °C und einem Druck unter 20 MPa in Kontakt gebracht wird,
- 25
- f) einen Schritt der physischen Trennung der Sedimente der schweren flüssigen Fraktion aus dem Ausfällungsschritt e), um eine flüssige Kohlenwasserstofffraktion zu erhalten.
- g) einen Schritt der Wiedergewinnung einer flüssigen Kohlenwasserstofffraktion mit einem Gehalt an Sedimenten, gemessen nach der Methode ISO 10307-2, kleiner oder gleich 0,1 Gew.-%, darin bestehend, die flüssige Kohlenwasserstofffraktion aus dem Schritt f) von der in Schritt e) eingeleiteten Destillatfraktion zu trennen.
- 30
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Destillatfraktion mindestens 25 Gew.-% mit einer Siedetemperatur größer oder gleich 100 °C umfasst.
3. Verfahren nach dem einen oder dem anderen der Ansprüche 1 und 2, bei dem mindestens 5 Gew.-% der Destillatfraktion eine Siedetemperatur von mindestens 252 °C aufweisen.
- 35
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Destillatfraktion Kohlenwasserstoffe mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen umfasst.
- 40
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Destillatfraktion zum Teil bzw. zur Gänze aus den Trennungsschritten b) und/oder d) oder einem anderen Raffinationsverfahren oder auch einem anderen chemischen Verfahren stammt.
- 45
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Teil der abgetrennten Destillatfraktion aus Schritt g) in dem Ausfällungsschritt e) wiederverwertet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Schritt a) der Hydrobehandlung einen ersten Schritt a1) der Hydrometallisierung, der in einer oder mehreren Hydrometallisierungszonen in Festbetten durchgeführt wird, und einen zweiten anschließenden Schritt a2) der Hydroentschwefelung umfasst, der in einer oder mehreren Hydroentschwefelungszonen im Festbett durchgeführt wird.
- 50
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Hydrobehandlungsschritt a) bei einer Temperatur zwischen 300 °C und 500 °C unter einem teilweisen Wasserstoffdruck zwischen 5 MPa und 35 MPa mit einer Raumgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffcharge in einem Bereich von 0,1 h⁻¹ bis 5 h⁻¹ durchgeführt wird, und die mit der Charge gemischte Wasserstoffmenge zwischen 100 Nm³/m³ und 5000 Nm³/m³ beträgt.
- 55
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Schritt des Hydrocrackens c) unter einem absoluten Druck zwischen 2,5 MPa und 35 MPa, bei einer Temperatur zwischen 330 °C und 550 °C, mit einer

EP 3 303 523 B1

Raumgeschwindigkeit in einem Bereich von $0,1 \text{ h}^{-1}$ bis 10 h^{-1} durchgeführt wird, und die mit der Charge gemischte Wasserstoffmenge $50 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ bis $5000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ beträgt.

- 5
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Ausfällungsschritt im Beisein eines inerten Gases und/oder eines oxidierenden Gases und/oder einer oxidierenden Flüssigkeit und/oder des Wasserstoffs, vorzugsweise aus den Trennungsschritten b) und/oder c), durchgeführt wird.
- 10
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Trennungsschritt f) mit Hilfe eines Trennungsmittels durchgeführt wird, ausgewählt unter einem Filter, einer Trennmembran, einem Festfilterbett organischen oder anorganischen Typs, einer elektrostatischen Ausfällung, einem Zentrifugiersystem, einem Dekantieren, einer Schneckenentnahme oder einer physikalischen Extraktion.
- 15
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die behandelte Charge unter den atmosphärischen Rückständen, den Vakuumrückständen aus der direkten Destillation, den Rohölen, den getoppten Rohölen, den entasphaltierten Ölen, den Entasphaltierungsharzen, den Asphalten oder Entasphaltierungsteeren, den Rückständen aus den Umwandlungsverfahren, aromatischen Extrakten aus Produktionsketten von Grundlagen für Schmiermittel, Teersand oder seinen Derivaten, Ölschiefer oder seinen Derivaten alleine oder im Gemisch ausgewählt ist.
- 20
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Charge mindestens 1 % Asphaltene C7 und mindestens 5 ppm Metalle enthält.
- 25
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die flüssigen Kohlenwasserstofffraktionen aus dem Schritt f) oder g) mit einer oder mehreren Flussgrundlagen gemischt werden, ausgewählt in der Gruppe, die von den Ölen einer leichten Fraktion eines katalytischen Crackens, den Ölen einer schweren Fraktion eines katalytischen Crackens, dem Rückstand eines katalytischen Crackens, einem Kerosin, einem Diesel, einem Vakuumdestillat und/oder einem dekantierten Öl, der Destillatfraktion nach den Ansprüchen 1 bis 4 gebildet ist, um Heizöl zu erhalten.

Claims

- 30
1. A process for the treatment of a hydrocarbon feed containing at least one hydrocarbon fraction having a sulphur content of at least 0.1% by weight, an initial boiling point of at least 340°C and a final boiling point of at least 440°C , said process comprising the following steps:
- 35
- a) a fixed bed hydrotreatment step, in which the hydrocarbon feed and hydrogen are brought into contact over a hydrotreatment catalyst;
- b) an optional step of separating the effluent obtained from the hydrotreatment step a) into at least one light hydrocarbon fraction containing fuel bases and a heavy fraction containing compounds boiling at at least 350°C ,
- 40
- c) a step of hydrocracking at least a portion of the effluent obtained from step a) or at least a portion of the heavy fraction obtained from step b) in at least one ebullated bed reactor containing a supported catalyst,
- d) a step of separating the effluent obtained from step c) in order to obtain at least one gaseous fraction and at least one heavy liquid fraction,
- e) a step of precipitating sediment, in which the heavy liquid fraction obtained from the separation step d) is brought into contact with a distillate cut wherein at least 20% by weight has a boiling point of 100°C or more, for a period of less than 500 minutes, at a temperature in the range 25°C to 350°C , and a pressure of less than 20 MPa,
- 45
- f) a step of physical separation of the sediments from the heavy liquid fraction obtained from the precipitation step e) in order to obtain a liquid hydrocarbon fraction,
- 50
- g) a step of recovering a liquid hydrocarbon fraction having a sediment content, measured in accordance with the ISO 10307-2 method, of 0.1% by weight or less, consisting of separating the liquid hydrocarbon fraction obtained from step f) from the distillate cut introduced during step e).
2. The process according to claim 1, in which at least 25% by weight of the distillate cut has a boiling point of 100°C or more.
- 55
3. The process according to claim 1 or claim 2, in which at least 5% by weight of the distillate cut has a boiling point of at least 252°C .

EP 3 303 523 B1

4. The process according to one of the preceding claims, in which the distillate cut comprises hydrocarbons containing more than 12 carbon atoms.
- 5 5. The process according to one of the preceding claims, in which part or all of the distillate cut originates from separation steps b) and/or d) or from another refining process, or from another chemical process.
6. The process according to one of the preceding claims, in which a portion of the distillate cut separated in step g) is recycled to the precipitation step e).
- 10 7. The process according to one of the preceding claims, in which the hydrotreatment step a) comprises a first step a1) of hydrodemetallization carried out in one or more fixed bed hydrodemetallization zones and a subsequent second step a2) of hydrodesulphurization carried out in one or more fixed bed hydrodesulphurization zones.
- 15 8. The process according to one of the preceding claims, in which the hydrotreatment step a) is carried out at a temperature in the range 300°C to 500°C, under a partial pressure of hydrogen in the range 5 MPa to 35 MPa, with an hourly space velocity of the hydrocarbon feed in the range from 0.1 h⁻¹ to 5 h⁻¹, and the quantity of hydrogen mixed with the feed is in the range 100 Nm³/m³ to 5000 Nm³/m³.
- 20 9. The process according to one of the preceding claims, in which the hydrocracking step c) is carried out under an absolute pressure in the range 2.5 MPa to 35 MPa, at a temperature in the range 330°C to 550°C, with an hourly space velocity in the range from 0.1 h⁻¹ to 10 h⁻¹, and the quantity of hydrogen mixed with the feed is 50 Nm³/m³ to 5000 Nm³/m³.
- 25 10. The process according to one of the preceding claims, in which the precipitation step is carried out in the presence of an inert gas and/or an oxidizing gas and/or a liquid oxidizing agent and/or hydrogen, preferably obtained from separation steps b) and/or c).
- 30 11. The process according to one of the preceding claims, in which the separation step f) is carried out using a separation means selected from a filter, a separation membrane, a bed of organic or inorganic type filtration solids, an electrostatic precipitation, a centrifuging system, a decantation, an endless screw withdrawal or a physical extraction.
- 35 12. The process according to one of the preceding claims, in which the treated feed is selected from atmospheric residues, straight run vacuum residues, crude oils, topped crude oils, deasphalted oils, deasphalted resins, asphalts or deasphalted pitches, residues obtained from conversion processes, aromatic extracts obtained from lubricant base production lines, bituminous sands or their derivatives and shale oils or their derivatives, used alone or as a mixture.
- 40 13. The process according to claim 12, in which the feed contains at least 1% of C7 asphaltenes and at least 5 ppm of metals.
- 45 14. The process according to one of the preceding claims, in which the liquid hydrocarbon fractions obtained from step f) or step g) are mixed with one or more fluxing bases selected from the group constituted by light cycle oils from catalytic cracking, heavy cycle oils from catalytic cracking, catalytic cracking residue, a kerosene, a diesel, a vacuum distillate and/or a decanted oil and the distillate cut according to claims 1 to 4, in order to obtain a fuel oil.

50

55

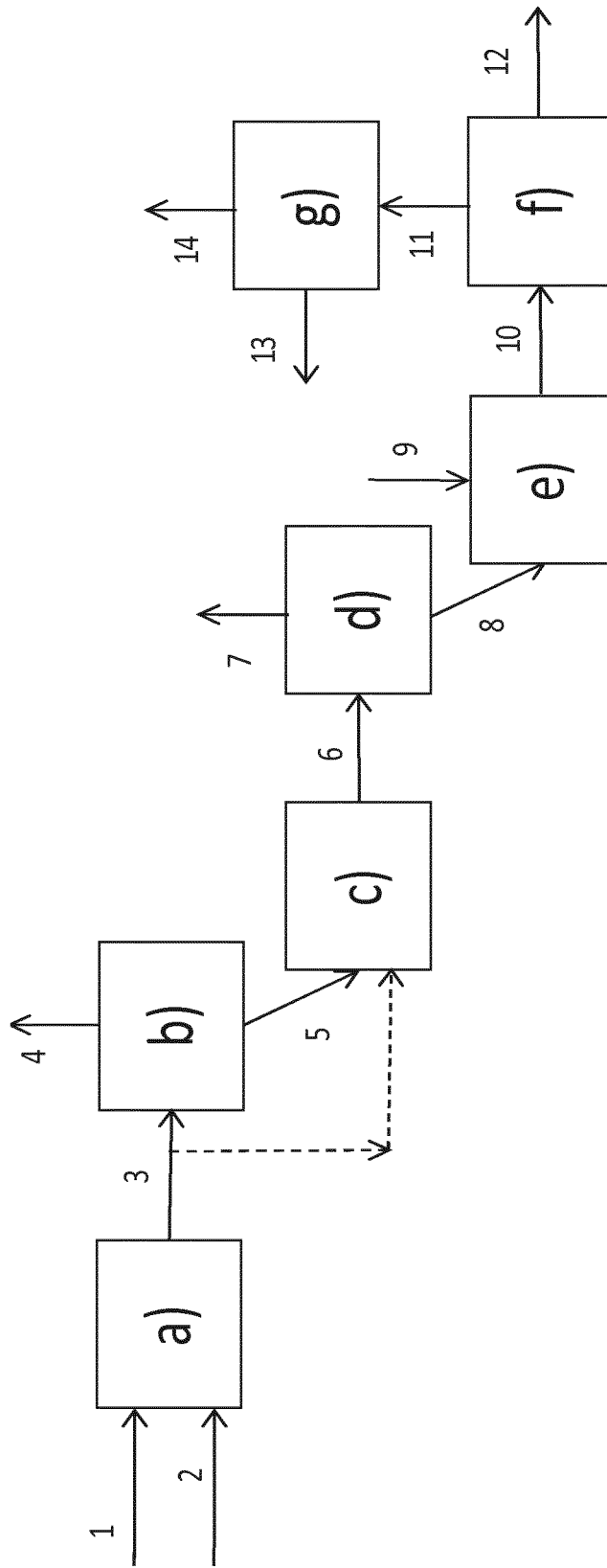


Figure 1

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2764300 [0005]
- EP 0665282 A [0005]
- WO 2014096704 A [0006]
- US 5417846 A [0025]
- FR 2681871 [0026]
- EP 0113297 A [0031] [0032]
- EP 0113284 A [0031] [0032]
- US 5221656 A [0031]
- US 5827421 A [0031]
- US 7119045 B [0031]
- US 5622616 A [0031]
- US 5089463 A [0031]
- US 6589908 B [0032]
- US 4818743 A [0032]
- US 6332976 B [0032]
- FR 2940143 [0033]
- FR 2957607 [0046]
- US 6270654 B [0058] [0060]
- US 4816841 A [0060]