



**(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

un réacteur à lit bouillonnant, de manière à convertir au moins 10 en poids de la fraction de la charge bouillant au-dessus de 370°C en composés ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C, b) on fractionne l'effluent de l'étape a) pour récupérer au moins un premier résidu dont au moins 85 % en poids des composés bout au-dessus de 320°C, ledit premier résidu comportant des composés aromatiques, c) on élimine, au moins en partie, les composés aromatiques d'au moins une portion du premier résidu de manière à obtenir un effluent appauvri en composés aromatiques ayant une teneur en composés aromatiques inférieure à 30 % en poids, d) on fractionne l'effluent obtenu à l'étape c) pour récupérer un second résidu pour bases d'huiles avec un rendement d'au moins 15 % en poids par rapport à la charge.

**ABRÉGÉ DESCRIPTIF**

L'invention porte sur un procédé pour la production de distillats et de résidus pour bases d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée dans lequel :

- a) on craque la charge en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage dans au moins un réacteur à lit bouillonnant, de manière à convertir au moins 10 % en poids de la fraction de la charge bouillant au-dessus de 370°C en composés ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C,
- b) on fractionne l'effluent de l'étape a) pour récupérer au moins un premier résidu dont au moins 85 % en poids des composés bout au-dessus de 320°C, ledit premier résidu comportant des composés aromatiques,
- c) on élimine, au moins en partie, les composés aromatiques d'au moins une portion du premier résidu de manière à obtenir un effluent appauvri en composés aromatiques ayant une teneur en composés aromatiques inférieure à 30 % en poids,
- d) on fractionne l'effluent obtenu à l'étape c) pour récupérer un second résidu pour bases d'huiles avec un rendement d'au moins 15 % en poids par rapport à la charge.

## PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE DISTILLATS ET D'HUILES LUBRIFIANTES

La présente invention concerne le domaine du raffinage et de la conversion des fractions lourdes de distillats d'hydrocarbures telles que, par exemple, des distillats sous vide de distillation directe. En particulier, l'invention concerne le domaine des procédés pour convertir des coupes hydrocarbonées en huiles lubrifiantes de bonne qualité.

10 La demande de brevet internationale WO 02/38702 décrit un procédé pour produire des huiles lubrifiantes dans lequel la charge est soumise à un hydrocraquage, une fraction non convertie est séparée et soumise à une distillation sous vide et, un résidu de la distillation sous vide est soumis à une étape de déparaffinage et une étape d'hydrofinition.

Il est, par ailleurs, connu de mettre en œuvre un procédé comportant une étape d'hydrocraquage dans un réacteur à lit bouillonnant pour produire des distillats de bonne qualité, tels que des essences, du kérosène et des gazoles.

20 Par exemple, le brevet américain US 6,153,087 décrit un procédé pour convertir une fraction hydrocarbonée comportant un hydrotraitement dans un réacteur à lit bouillonnant, une séparation d'une fraction liquide lourde et un hydrocraquage de cet effluent dans un réacteur à lit fixe. Un tel procédé est généralement utilisé pour produire des carburants conformes aux spécifications en vigueur ainsi qu'une charge d'hydrocarbures qui est traditionnellement envoyé dans une unité de craquage catalytique en lit fluidisé.

Il existe un besoin, pour l'homme du métier, de fournir un procédé, tirant parti des avantages d'une étape d'hydrocraquage réalisée dans un réacteur à lit bouillonnant, afin de produire des résidu destinés à produire des bases d'huiles de bonne qualité.

30 Par bases d'huiles de bonne qualité, on entend généralement une huile rentrant dans le groupe II, voire le groupe III, ces groupes ayant été définis par l'institut américain du pétrole, dans la terminologie anglo-saxonne "American Petroleum Institute", ou en abrégé "API". Le groupe II correspond à des huiles contenant plus de 90 % en poids d'hydrocarbures saturés, moins de 0,03 % en poids de soufre et un indice de viscosité compris entre 80 et 120. Le groupe III correspond aux huiles contenant plus de 90 % en poids d'hydrocarbures saturés, moins de 0,03

% en poids de soufre et un indice de viscosité supérieur à 120. Ces huiles ont, par ailleurs, une bonne stabilité thermique et une bonne stabilité à l'oxydation et aux rayonnements ultraviolets.

Il a été trouvé un procédé conciliant la production de distillat moyens, grâce à une étape d'hydrocraquage réalisée dans un réacteur à lit bouillonnant, avec la production de résidus pour bases d'huiles de bonne qualité.

L'invention concerne un procédé pour la production de distillats et de résidus pour bases d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée dans lequel :

- a) on craque la charge en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage dans au moins un réacteur à lit bouillonnant, de manière à convertir au moins 10 % en poids de la fraction de la charge bouillant au-dessus de 370°C en composés ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C,
- b) on fractionne au moins une portion de l'effluent obtenu à l'étape a) pour récupérer au moins un premier résidu dont au moins 85 % en poids des composés bout au-dessus de 320°C, ledit premier résidu comportant des composés aromatiques,
- c) on élimine, au moins en partie, les composés aromatiques d'au moins une portion du premier résidu de manière à obtenir un effluent appauvri en composés aromatiques ayant une teneur en composés aromatiques inférieure à 30 % en poids,
- d) on fractionne au moins une portion de l'effluent obtenu à l'étape c) pour récupérer un second résidu pour bases d'huiles avec un rendement d'au moins 15 % en poids par rapport à la charge.

De manière surprenante, le procédé de l'invention permet de concilier la production d'huiles lubrifiantes de bonne qualité avec la mise en œuvre d'une étape préalable de craquage dans un réacteur à lit bouillonnant. En effet, le rétro-mélange, ou dans la terminologie anglo-saxonne "back mixing", qui a lieu à l'intérieur d'un réacteur à lit bouillonnant n'est généralement pas favorable à l'obtention d'huiles lubrifiantes de bonne qualité.

Le procédé de l'invention permet également d'obtenir des distillats moyens pouvant être valorisés, et ceci avec un meilleur rendement par rapport aux procédés de production d'huiles lubrifiantes de l'art antérieur. En effet, le fait d'une part, de réaliser la conversion de la charge avec des catalyseurs sélectifs en distillats moyens  
5 lors des étapes a) et c) et, d'autre part, de réaliser une séparation intermédiaire des distillats moyens produits lors de l'étape a) du procédé de l'invention permet la production de distillats moyens avec un rendement global acceptable.

Les charges traitées par le procédé de l'invention peuvent être des distillats sous vide, ou en abrégé "DSV", tels que par exemple des distillats sous vide de  
10 distillation directe, des distillats sous vide issus de procédé de conversion tels que par exemple ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe tels que ceux issus des procédés HYVAHL® de traitement des lourds mis au point par la demanderesse ou des procédés d'hydrotraitement des lourds en lit bouillonnant tels que ceux issus des procédés H-OIL®, des huiles désasphaltées au solvant par  
15 exemple les huiles désasphaltées au propane, au butane ou au pentane qui proviennent du désasphaltage de résidu sous vide de distillation directe ou de résidus sous vide issus des procédés HYVAHL® ou H-OIL®. Les charges peuvent aussi être formées par mélange de ces diverses fractions dans n'importe quelles proportions notamment d'huile désasphaltée (DAO) et de distillat sous vide. Elles  
20 peuvent également contenir des coupes gazoles provenant du cracking catalytique ou du coking ayant en général un intervalle de distillation d'environ 150 °C à environ 370 °C. Elles peuvent aussi contenir des extraits aromatiques obtenus dans le cadre de la fabrication de bases d'huiles pour huiles lubrifiantes.

De préférence, la charge présente un caractère paraffinique, ce qui est  
25 favorable à l'obtention d'huiles lubrifiantes ayant un indice de viscosité élevé.

Dans l'étape a) du procédé de l'invention, on craque la charge en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage dans au moins un réacteur à lit bouillonnant, de manière à convertir au moins 10 % en poids de la fraction de la charge bouillant au-dessus de 370°C en composés ayant un point d'ébullition  
30 inférieur à 370°C.

Le plus souvent, l'étape a) est une hydroconversion mise en œuvre dans les conditions du procédé T-STAR® tel que décrit par exemple dans l'article Heavy Oil Hydroprocessing, publié par l'Aiche, March 19-23, 1995, HOUSTON, Texas, paper number 42d. Le principe de cette technologie est également bien décrit dans le  
5 brevet US 6,436,279.

L'hydrocraquage de l'étape a) peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs, chacun desdits réacteurs pouvant comporter un catalyseur différent d'un réacteur à l'autre.

Dans un réacteur à lit bouillonnant, un mélange de liquide et d'hydrogène  
10 traverse généralement du bas vers le haut un lit de catalyseur à une vitesse telle que les particules de catalyseur se mettent en mouvement. On observe ainsi une expansion de la hauteur du lit par rapport à sa hauteur au repos. On peut définir un taux d'expansion comme étant le rapport de la différence de hauteur entre un lit bouillonnant et ce même lit au repos sur la hauteur de ce même lit au repos.

15 Généralement, une partie de la charge convertie lors de l'étape a) est recyclée dans le réacteur à lit bouillonnant. Ainsi, le réacteur à lit bouillonnant 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. L'ébullition du lit de catalyseur peut être  
20 ainsi contrôlée par le débit de recyclage de la partie de la charge convertie, cette partie de la charge convertie pouvant être obtenue par séparation dans un séparateur haute pression ou en fond d'une colonne atmosphérique. On peut définir un taux de recyclage d'ébullition comme étant le rapport du débit de liquide recyclé sur le débit de charge fraîche entrant dans le réacteur.

25 Lors de l'étape a) du procédé de l'invention, on opère habituellement avec un taux de recyclage compris entre 1 et 10, plus particulièrement entre 2 et 4, ce qui correspond généralement à un taux d'expansion du lit pouvant être compris entre 10 et 50 %. Afin de produire des huiles lubrifiantes de bonne qualité, on utilise, de préférence, un taux de recyclage compris entre 0,6 et 2, ce qui correspond à un taux  
30 d'expansion compris entre 10 et 25 %.

L'étape a) du procédé est habituellement mise en œuvre sous une pression totale absolue allant de 2 à 35 MPa, souvent de 5 à 20 MPa, de préférence de 7 à 11 MPa et à une température allant d'environ 300 à environ 600°C, souvent allant d'environ 350 à environ 460°C. La vitesse spatiale horaire, ou en abrégé "VVH", et la pression partielle d'hydrogène sont des paramètres importants choisis en fonction des caractéristiques de la charge à traiter et du niveau de conversion visé. Ainsi, en vue d'obtenir un résidu pour faire des huiles lubrifiantes de bonne qualité, le niveau de conversion et la température sont choisis de façon à ne pas dépasser l'équilibre thermodynamique de saturation des aromatiques. En effet, la formation de composés aromatiques peut être préjudiciable à l'obtention d'huiles ayant des valeurs élevées d'indice de viscosité. En fonction de la composition de la charge et de la pression partielle d'hydrogène, il existe une température limite à ne pas dépasser. Le plus souvent la VVH, calculée par rapport au volume de catalyseur tassé, se situe dans une gamme allant d'environ 0,1 h<sup>-1</sup> à environ 10 h<sup>-1</sup>, de préférence allant d'environ 0,5 h<sup>-1</sup> à environ 5 h<sup>-1</sup>. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est habituellement comprise entre environ 50 et environ 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide, le plus souvent comprise entre environ 100 et environ 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, de préférence comprise entre environ 300 et environ 500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Dans l'étape a) du procédé de l'invention, le catalyseur usagé est généralement en partie remplacé par du catalyseur frais 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 bouffées ou de façon quasi continue. 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 0,01 kilogrammes à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont généralement réalisés à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape a) d'hydroconversion. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur à lit bouillonnant dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme, puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape a) d'hydroconversion.

Le catalyseur utilisé à l'étape a) peut être un catalyseur granulaire classique d'hydroconversion comprenant un support amorphe et 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, utiliser un catalyseur comprenant de 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 MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral amorphe. Ce support peut être, par exemple, choisi dans le groupe formé 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, par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé 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. La concentration en anhydride phosphorique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement inférieure à environ 20 % en poids et le plus souvent inférieure à environ 10 % en poids. Cette concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement d'au moins 0,001 % en poids. La concentration en trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est habituellement d'environ 0 à environ 10 % en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine • ou •. Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudé. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est souvent d'environ 5 à environ 40 % en poids et en général d'environ 7 à 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 en général d'environ 20 à environ 1, le plus souvent d'environ 10 à environ 2.

Préalablement à l'étape b) de fractionnement, on réalise généralement une séparation gaz / liquide de manière à récupérer un gaz riche en hydrogène.

Lors de l'étape b), on fractionne au moins une portion de l'effluent obtenu à l'étape a) pour récupérer au moins un premier résidu dont au moins 85 % en poids

des composés bout au-dessus de 320°C. De préférence, au moins 90 % en poids des composés du premier résidu bout au-dessus de 320°C. De manière plus préférée, au moins 95% en poids des composés du premier résidu bout au-dessus de 320°C. Dans une forme courante de mise en œuvre de l'invention l'effluent  
5 obtenu à l'étape a) est, au moins en partie, envoyé dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère le premier résidu. Une partie de ce résidu peut être recyclée avec la charge de l'étape a) d'hydrocraquage en lit bouillonnant. En plus du premier résidu, on récupère généralement des distillats moyens.

10 Lors de l'étape c) du procédé de l'invention, on élimine, au moins en partie, les composés aromatiques d'au moins une portion du premier résidu de manière à obtenir un effluent appauvri en composés aromatiques.

L'effluent obtenu à l'étape c) du procédé de l'invention présente une teneur en composés aromatiques inférieure à environ 30 % en poids, de préférence inférieure  
15 à environ 20 % en poids, de manière plus préférée inférieure à environ 10 % en poids, par exemple inférieure à environ 5 % en poids.

L'étape c) du procédé de l'invention peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Selon un mode du procédé de l'invention, lors de l'étape c) d'élimination des  
20 composés aromatiques, on met en contact au moins une portion du résidu comportant des composés aromatiques avec un solvant de manière à obtenir un effluent appauvri en composés aromatiques.

Cette étape c) de mise en contact avec un solvant est également connue sous le nom d'extraction liquide-liquide. Il s'agit d'une technique de séparation mettant à  
25 profit les différences de solubilité des constituants d'une charge liquide homogène dans un solvant approprié. L'adjonction à une charge d'un solvant partiellement miscible provoque l'apparition d'une seconde phase liquide vers laquelle transfèrent sélectivement les constituants les plus solubles. La séparation des phases, suivie de l'élimination du solvant qu'elles contiennent, donne deux fractions dont les  
30 compositions dépendent des conditions de l'extraction. Un procédé d'extraction par solvant comporte souvent une étape d'extraction proprement dite suivie d'une étape

de régénération du solvant permettant de séparer le solvant des constituants qui s'y trouvent solubilisés. Cette dernière est généralement réalisée par distillation. Dans la plupart des cas, le solvant est ensuite renvoyé dans l'extracteur.

Les caractéristiques essentielles d'un solvant d'extraction d'aromatiques en vue de la formulation de bases d'huiles peuvent être, d'une part, une sélectivité élevée de ce solvant vis à vis des aromatiques et, d'autre part, un pouvoir solvant permettant de réaliser une extraction avec un faible débit de liquide. Les solvants répondant particulièrement bien à ces critères peuvent être, de préférence, le Furfural, la NMéthylPyrolidone ou encore le phénol.

Selon un mode alternatif préféré du procédé de l'invention, lors de l'étape c) d'élimination des aromatiques, on craque au moins une portion du premier résidu en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe dans lequel au moins 10 % en poids des composés de la charge bouillant au-dessus de 370°C sont convertis en composés ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C, de manière à obtenir un effluent appauvri en aromatiques.

L'hydrocraquage de l'étape c) peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs, chacun desdits réacteurs pouvant comporter un ou plusieurs lits catalytiques, chacun desdits lits pouvant comporter un catalyseur différent d'un lit à l'autre.

L'hydrocraquage en lit fixe de l'étape c) peut être réalisé en présence d'un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII. La fonction hydro-déshydrogénante est, de préférence, remplie par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VI de préférence choisi(s) dans le groupe formé par le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. Ce catalyseur peut comporter, en outre, au moins un élément compris dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium. Le support est généralement à base d'alumine ou de silice-alumine amorphe. Le support est, de préférence, constitué essentiellement d'alumine ou de silice-alumine amorphe. Le support peut également comporter de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. De préférence, on utilise un

support acide. Les catalyseurs utilisables dans cette étape ont été largement décrits par exemple dans le brevet français FR 2 812 301.

Cette étape d'hydrocraquage est généralement réalisée à une température comprise entre 330 et 450°C, de préférence entre 360 et 420°C. La vitesse spatiale  
5 est généralement comprise entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,1 et 6, de manière plus préférée entre 0,1 et 2 h<sup>-1</sup>.

La pression totale absolue dans l'étape c) est généralement comprise entre 5 et 25 MPa. Le procédé de l'invention peut de manière surprenante autoriser une réduction de la pression dans l'étape c). Ainsi, selon un mode préférentiel,  
10 l'hydrocraquage de l'étape c) est réalisé à une pression totale absolue inférieure à 11 MPa, par exemple comprise entre 7 et 11 MPa. L'hydrocraquage de l'étape c) peut être avantageusement réalisé à une pression totale égale à celle de l'étape a) d'hydrocraquage en lit bouillonnant.

Il a été découvert qu'il est possible d'obtenir des résidus pour bases d'huiles  
15 de bonne qualité en maximisant la pression partielle d'hydrogène dans le réacteur d'hydrocraquage de l'étape c) pour une pression totale donnée. Ceci permet également de réduire notablement le montant des investissements pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Pour ce faire, l'hydrogène peut être introduit dans l'étape c) par le recyclage  
20 d'un gaz riche en hydrogène et par de l'hydrogène d'appoint.

De préférence, la quantité d'hydrogène d'appoint introduite au niveau de l'étape c) est supérieure à la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour obtenir les performances visées dans des conditions opératoires données de l'étape c). En d'autres termes, la quantité d'hydrogène d'appoint est supérieure à la quantité  
25 nécessaire pour le niveau d'hydrogénation visé lors de l'étape c).

La quantité d'hydrogène d'appoint peut être également définie comme étant au moins égale à la quantité d'hydrogène dans l'effluent liquide et gazeux issu de l'étape c) plus, le cas échéant, la quantité d'hydrogène issue des effluents gazeux des étapes éventuelles de séparation auxquelles on soustrait la quantité d'hydrogène  
30 alimentée au niveau de l'étape a). Cette quantité d'hydrogène d'appoint minimale correspond approximativement à la consommation chimique d'hydrogène.

L'hydrogène d'appoint peut donc avantageusement être introduit :

- soit uniquement au niveau de l'étape c),
- soit au niveau des étapes a) et c), avec une quantité d'hydrogène introduite au niveau de l'étape c) supérieure à la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour obtenir les performances visées dans des conditions opératoires données de l'étape c).

La quantité d'hydrogène d'appoint introduit au niveau de l'étape c) est, de préférence, au moins égale à 15 % de la totalité de l'hydrogène d'appoint introduit au niveau des deux étapes a) et c).

De préférence, la totalité de l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé de l'invention est introduite au niveau de l'étape c). Dès lors, la quantité d'hydrogène amenée est calculée en tenant compte de la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour l'hydrogénation visée lors de l'étape a).

Dans ces conditions, la pression partielle d'hydrogène dans le ou les réacteurs utilisés lors de l'étape c) est maximisée pour une pression totale donnée, ce qui favorise l'hydrogénation et le craquage des aromatiques et donc l'obtention de bases d'huiles de bonne qualité. De préférence, la pression partielle d'hydrogène dans le ou les réacteurs utilisés lors de l'étape c) est supérieure à celle dans le réacteur de l'étape a).

La quantité d'hydrogène introduite peut être telle que le rapport volumique de la quantité d'hydrogène sur la quantité d'hydrocarbures est comprise entre 100 et 2000.

Les teneurs en hydrogène de la charge et de l'effluent liquide issu de l'étape c) peuvent être mesurées par tout moyen connu par l'homme du métier, tel que par exemple par RMN-<sup>1</sup>H. La teneur en hydrogène des éventuels effluents gazeux peut, quant à elle, être mesurée par n'importe quel moyen, tel que par exemple par chromatographie.

De préférence, lorsque la pression totale de l'étape c) est égale à celle de l'étape a), le recyclage d'un gaz riche en hydrogène est commun aux étapes a) et c) et est mis en œuvre grâce à un seul compresseur de recyclage.

Dans l'étape c) du procédé de l'invention, on réalise généralement non seulement un craquage, mais également une hydrodézazotation, une hydrodésulfuration, une hydrogénation des aromatiques. On procède ainsi à une purification tout en permettant simultanément d'ajuster les propriétés de la base huile en fonction de la qualité visée. On vise généralement l'obtention d'un effluent présentant une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % en poids, de préférence inférieure à 5 % en poids. Avantageusement, on pourra effectuer ce réglage lors de l'étape c), en jouant sur la nature et la qualité du catalyseur utilisé et/ou sur la température de craquage. On peut ainsi augmenter le craquage et, de la même façon, augmenter l'indice de viscosité de l'huile lubrifiante. Si on considère une coupe de l'effluent obtenu lors de l'étape c) ayant un point initial d'ébullition supérieur à 370°C, cette coupe présente, après un déparaffinage au solvant à environ -20°C, avec du méthyl-isobutyl cétone, un indice de viscosité qui est généralement compris entre 80 et 150, de préférence compris entre 90 et 140, par exemple entre 105 et 135. Pour obtenir de telles valeurs d'indice de viscosité, la conversion de la portion du premier résidu en produits de craquage bouillant au-dessus de 370°C est au minimum de 10 % en poids.

Préalablement à l'étape d) de fractionnement, on réalise généralement une séparation gaz / liquide de manière à récupérer un gaz riche en hydrogène.

Lors de l'étape d), on fractionne au moins une portion de l'effluent obtenu à l'étape c) pour récupérer un second résidu pour bases d'huiles avec un rendement d'au moins 15 % en poids par rapport à la charge de l'étape a).

Ce second résidu pour bases d'huiles peut avoir au moins 85 % en poids des composés bouillant au-dessus de 320°C. De préférence, au moins 90 % en poids des composés du second résidu bout au-dessus de 320°C. De manière plus préférée, au moins 95% en poids des composés du second résidu bout au-dessus de 320°C. Généralement, l'effluent obtenu à l'étape c) est, au moins en partie, envoyé dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère le second résidu à caractère paraffinique. Ce second résidu peut être éventuellement distillé

sous vide pour obtenir au moins une coupe répondant à un grade de viscosité recherché.

Eventuellement, une partie du second résidu obtenu à l'étape d), qui n'est pas envoyée dans des étapes ultérieures dédiées à la production de bases d'huiles, peut  
5 être en partie recyclée à l'entrée de l'étape a) d'hydrocraquage en lit bouillonnant ou à l'entrée de l'étape c) d'hydrocraquage en lit fixe.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, il est possible de valoriser des distillats moyens, tels que des essences, du kérosène et des gazoles.  
10 De préférence, au moins une partie de la (des) coupe(s) distillat obtenue(s) lors de l'une et/ou l'autre des étapes de séparation b) et d) sont envoyées, seules ou en mélange avec d'autres charges, dans une étape d'hydrotraitement afin de réduire leurs teneurs en impuretés, telles que le soufre et l'azote, mais aussi pour réduire leurs teneurs en composés aromatiques. Par exemple, l'étape d'hydrotraitement peut  
15 permettre de baisser la teneur en soufre d'une coupe gasoil en dessous de 10 ppm en poids.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, l'ensemble des gaz riches en hydrogène, qui ont été récupérés par séparation gaz /  
20 liquide préalablement aux étapes de fractionnement b) et d), peut être, au moins en partie, traité pour réduire la teneur en sulfure d'hydrogène, avant de le recycler dans l'étape a) et dans l'étape c) du procédé de l'invention. Ce traitement se fait généralement par lavage avec au moins une amine. Le gaz riche en hydrogène ainsi traité peut présenter une quantité de sulfure d'hydrogène supérieure à 0 % en mole  
25 et jusqu'à 1 % en mole. Avantageusement, la teneur en sulfure d'hydrogène du gaz riche en hydrogène est d'au moins 15 ppm, de préférence d'au moins 0,1 % en mole, voire d'au moins 0,2 % en mole. La présence de sulfure d'hydrogène est utile pour maintenir les catalyseurs à l'état sulfuré dans les étapes a) et c), mais un excès de sulfure d'hydrogène pourrait réduire l'hydrogénation.

Ce traitement peut être effectué sur au moins une partie du gaz riche en hydrogène, pour laquelle la quasi-totalité du sulfure d'hydrogène est éliminé, l'autre partie du gaz étant directement envoyée en recyclage après compression.

Les parties traitées et/ou non traitées du gaz riche en hydrogène sont ensuite recyclés dans l'étape a), et dans l'étape c), du procédé de l'invention, de manière à maximiser la pression partielle d'hydrogène dans l'étape c) par rapport à la pression totale.

L'invention concerne également un procédé pour la production de bases d'huiles comportant les étapes a), b), c) et d) décrites précédemment et dans lequel :

- e) on réalise un déparaffinage sur au moins une portion du second résidu obtenu à l'étape d), de manière à obtenir un effluent déparaffiné ayant un point d'écoulement inférieur à -9°C, et
- f) on met en contact l'effluent déparaffiné obtenu à l'étape e) avec de l'hydrogène et un catalyseur dans des conditions d'hydrogénation pour obtenir des bases d'huiles stabilisées pour huiles lubrifiantes.

Dans l'étape e) du procédé de l'invention, on réalise un déparaffinage sur au moins une portion du second résidu, de préférence sur la totalité du second résidu, de manière à obtenir un effluent ayant un point d'écoulement inférieur à -9°C. La portion du second résidu, sur laquelle est mis en œuvre le déparaffinage, a été débarrassée dans l'étape e) d'une grande partie des composés aromatiques préjudiciables à l'obtention d'un indice de viscosité élevé. Cette portion du second résidu est généralement essentiellement constituée de molécules paraffiniques plus ou moins longues et plus ou moins ramifiées, de molécules naphténiques ainsi que de molécules aromatiques résiduelles. Les molécules paraffiniques à chaîne droite ou peu ramifiée ont tendance à cristalliser à température ambiante. Il est donc important d'éliminer les molécules paraffiniques ayant un point de cristallisation élevé des huiles lubrifiantes dans le but d'atteindre les spécifications de point d'écoulement. Le point d'écoulement de l'effluent obtenu à l'étape e) peut être, de

préférence inférieur à -9 °C, de manière plus préférée inférieur à -15 °C, de manière encore plus préférée inférieur à -18 °C.

Selon un mode du procédé de l'invention, lors de l'étape e), on réalise un déparaffinage au solvant.

5 Dans le cas d'un déparaffinage au solvant, l'amélioration des propriétés à froid de l'huile lubrifiante peut être obtenue en provoquant, avec l'aide d'un solvant ou d'un couple de solvants dans des proportions contrôlées, la précipitation des molécules indésirables. Un mélange biphasique liquide-solide est ainsi obtenu, puis acheminé dans les cuves inférieures d'une batterie de filtres rotatifs disposés généralement en  
10 parallèle. Une phase solide, souvent appelée paraffinat, est généralement recueillie à la surface d'une toile filtrante alors qu'une phase liquide, souvent appelée raffinat et correspondant à l'huile lubrifiante, est aspirée à travers la toile et recueillie. Les solvants pouvant être utilisés lors de cette étape e) sont, par exemple, le toluène, la méthyléthylcétone (MEK), la méthylisobutylcétone (MIBK), ainsi que les mélanges  
15 MEK/toluène ou MIBK/MEK. Afin d'atteindre les points d'écoulement usuels, la température de filtration est généralement de l'ordre de -20°C. Cette température de filtration dépend néanmoins des grades d'huiles traités et du choix du solvant.

Selon un mode alternatif préféré du procédé de l'invention, lors de l'étape e), on réalise un déparaffinage catalytique.

20 La portion du second résidu, à traiter lors d'une étape e) dans laquelle on réalise un déparaffinage catalytique, peut présenter :

- un point d'ébullition initial supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C et un point d'écoulement d'au moins 15°C,
- une teneur en azote inférieure à 10 ppm poids
- 25 - une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids, de préférence inférieure à 10 ppm poids,
- un indice de viscosité allant de 35 à 165 (avant l'étape de déparaffinage), de préférence au moins égal à 110, de manière plus préférée inférieur à 150,
- 30 - une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % poids, et
- une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm<sup>2</sup>/s).

L'étape de déparaffinage catalytique de l'étape e) est généralement réalisée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage comportant une fonction acide et une fonction métallique hydro-déshydrogénante et au moins une matrice. La fonction acide peut être assurée par au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent dix ou neuf atomes T. Les atomes T sont les atomes tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et peuvent être au moins un des éléments contenus dans le groupe formé par le silicium, l'aluminium, le plomb, le bore, le titane, le fer et le gallium. Dans des anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, peuvent alterner avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures peuvent être formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes d'oxygène ou formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T. Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T ou atomes d'oxygène. Généralement, le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ), de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm. La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage peut être comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90% et de manière plus préférée entre 10 et 85 %. Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont, à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les alumines, la magnésie, les silice-alumines amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme. Le catalyseur peut comporter également une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII, de préférence au moins un élément compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, peut

être comprise entre 1 et 40 %, de préférence entre 10 et 30 %. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène ou du tungstène. S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport au catalyseur final, peut être inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 %, de manière plus préférée inférieure à 1,5 %.

Les conditions opératoires sont généralement choisies afin d'obtenir le point d'écoulement recherché. Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape e) de déparaffinage catalytique du procédé de l'invention peuvent être les suivantes :

- une température comprise entre 200 et 500°C, de préférence entre 250 et 470°C, de manière plus préférée entre 270 et 430°C,
- une pression comprise entre 0,1 et 25 MPa, de préférence entre 1,0 et 20 MPa,
- une vitesse volumique horaire, VVH, exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure, comprise entre environ 0,05 h<sup>-1</sup> et environ 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre environ 0,1 h<sup>-1</sup> et environ 20 h<sup>-1</sup>, de manière plus préférée entre 0,2 et 10 h<sup>-1</sup>.

Le taux d'hydrogène utilisé lors de l'étape e), exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge, peut être compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge, de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge, la charge correspondant à la portion du second résidu envoyée à l'étape e).

Lors de l'étape f) du procédé de l'invention, on met en contact l'effluent déparaffiné obtenu à l'étape e) avec de l'hydrogène et un catalyseur dans des conditions d'hydrogénation pour obtenir des bases d'huiles stabilisées pour huiles lubrifiantes.

L'effluent déparaffiné est, de préférence en totalité, soumis à cette étape f) appelée également étape d'hydrofinition, ou selon la terminologie anglosaxonne "hydrofinishing". Généralement, l'étape f) est mise en œuvre sans distillation intermédiaire après l'étape e) du procédé. L'effluent déparaffiné peut être envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés aromatiques. Ces composés aromatiques ont

tendance à avoir un effet néfaste sur la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur peut être choisie suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produits de craquage ayant un point d'ébullition inférieur à 340°C, de préférence à 370°C, de manière à ne pas dégrader les rendements finaux  
5 notamment les rendements en huiles.

Le catalyseur utilisé dans cette étape f) peut comporter au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène sont avantageusement utilisées pour réaliser une  
10 hydrogénation poussée des composés aromatiques. Ces métaux sont souvent déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines. Le catalyseur d'hydrofinition peut aussi contenir au moins un élément du groupe VIIA de la classification périodique des éléments. De façon préférée, ces catalyseurs contiennent également  
15 du fluor et/ou du chlore. La teneur pondérale en métaux peut être comprise entre 10 et 30 % dans le cas de métaux non nobles. Dans le cas de métaux nobles, cette teneur pondérale peut être inférieure à 2 %, de préférence comprise entre 0,1 et 1,5 %, de manière plus préférée entre 0,1 et 1,0 %. La quantité totale d'halogène peut être comprise entre 0,02 et 30 % en poids, de préférence entre 0,01 à 15 % en  
20 poids, ou encore entre 0,01 à 10 % en poids, de manière plus préférée de 0,01 à 5 % en poids. Parmi les catalyseurs utilisables lors de cette étape f) d'hydrofinition, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII, par exemple du platine, et au moins un halogène, par exemple du chlore ou du fluor, ou de préférence une combinaison de chlore et de fluor, conduisent à d'excellentes  
25 performances, notamment pour l'obtention d'huiles médicinales.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape f) d'hydrofinition du procédé de l'invention peuvent être les suivantes :

- une température comprise entre 180 et 400°C, de préférence entre 210 et 350°C, de manière plus préférée entre 230 et 320°C,

- une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa, de préférence entre 1,0 et 20 MPa, de manière plus préférée la même pression totale que l'étape e),
- une vitesse volumique horaire, VVH, exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure, comprise entre environ 0,05 h<sup>-1</sup> et environ 100 h<sup>-1</sup>, de préférence entre environ 0,1 h<sup>-1</sup> et environ 30 h<sup>-1</sup>.

Le taux d'hydrogène utilisé lors de l'étape f), exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge, de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge, la charge correspondant à l'effluent déparaffiné envoyé à l'étape f).

Les bases d'huiles stabilisées en sortie de l'étape f) d'hydrofinition peuvent être envoyées dans un train de distillation, qui intègre généralement une distillation atmosphérique et une distillation sous vide. Cette étape de distillation a pour but de séparer les produits de conversion ayant un point d'ébullition inférieur à 340°C, de préférence inférieur à 370°C, de la fraction qui constitue la base d'huile et dont le point initial d'ébullition est supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C. Ces produits de conversion peuvent comprendre, le cas échéant, les produits de conversion formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique. Par ailleurs, la section de distillation sous vide peut permettre de séparer les différents grades d'huiles.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, il est possible de valoriser des distillats moyens, tels que des essences, du kérosène et des gazoles, issus du train de distillation. De la même façon que pour les distillats moyens obtenus lors de l'étape b) et d), ces distillats moyens peuvent être envoyés dans une unité d'hydrotraitement afin de réduire leurs teneurs en impuretés, telles que le soufre et l'azote, mais aussi pour réduire leurs teneurs en composés aromatiques. Par exemple, l'unité d'hydrotraitement peut permettre de baisser la teneur en soufre d'une coupe gasoil en dessous de 10 ppm en poids.

Les bases d'huiles obtenues par le procédé présentent généralement :

- un point d'écoulement inférieur à -9 °C,
- une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %,
- un indice de viscosité supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière plus préférée supérieur à 120,
- une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C,
- une couleur ASTM inférieure à 1
- une stabilité aux ULTRAVIOLETS telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4, de préférence entre 0,5 et 2,5.

Le test de stabilité aux ULTRAVIOLETS adapté à partir des normes ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai peut être constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard ayant des caractéristiques UV connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à t=0 puis après 45 h d'exposition à 55°C. Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suivent :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- d) trouble,
- e) précipité.

Un avantage du procédé de l'invention est qu'il est possible d'atteindre une teneur en composés aromatiques très basse, inférieures à 2 % en poids, de préférence à 1 % en poids, de manière plus préférée inférieures à 0,05 % en poids et même d'aller jusqu'à la production d'huiles blanches de qualité médicinale ayant une teneur en composés aromatiques inférieures à 0,01 % en poids. Ces huiles peuvent

avoir des valeurs d'absorbance ultraviolet à 275, 295 et 300 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

Un autre avantage du procédé de l'invention est la possibilité de produire au  
5 moins une coupe essence, kérosène et gazole.

Pour une meilleure compréhension, un mode de réalisation du procédé de l'invention est illustré à la Figure 1. Ce mode de réalisation est donné à titre d'exemple et ne présente aucun caractère limitatif. Cette illustration du procédé de  
10 l'invention ne comporte pas l'ensemble des composantes nécessaires à sa mise en œuvre. Seuls les éléments nécessaires à la compréhension de l'invention y sont représentés, l'homme du métier étant capable de compléter cette représentation pour mettre en œuvre l'invention.

Dans le procédé de la Figure 1, la charge est alimentée par une conduite 1 dans une zone d'hydrocraquage à lit bouillonnant 2 dans laquelle est introduit de  
15 l'hydrogène par une conduite 3. La zone d'hydrocraquage en lit bouillonnant 2 de la Figure 1 est illustrée par un seul réacteur. En réalité, la zone d'hydrocraquage 2 peut comporter un ou plusieurs réacteurs, chacun desdits réacteurs pouvant comporter un catalyseur différent d'un réacteur à l'autre.

La charge hydrocraquée est transférée par la conduite 4 dans une zone 5 de  
20 séparation dans laquelle une partie de la charge convertie est récupérée et renvoyée dans la zone d'hydrocraquage par la conduite 6. L'effluent gazeux issu de la zone de séparation 5 est envoyé dans une deuxième zone de séparation 7 par l'intermédiaire d'une conduite 8 dans laquelle on récupère de l'hydrogène par l'intermédiaire d'une  
25 conduite 51. Les effluents liquides issus des zones de séparation 5 et 7 sont envoyés dans une zone de distillation 10, en l'occurrence une colonne de distillation atmosphérique, par l'intermédiaire des conduites 11 et 12. On extrait, en tête de la colonne 10, de l'essence par une conduite 13, du kérosène par une conduite 14 et du gazole par une conduite 15. En fond de colonne est extrait un premier résidu par la  
30 conduite 16. Ce premier résidu est envoyé dans une zone 17 pour l'élimination des fines particules.

Ce résidu est ensuite envoyé vers une zone d'hydrocraquage en lit fixe 18, par l'intermédiaire d'une conduite 19. De l'hydrogène recyclé est envoyé dans la zone d'hydrocraquage 18 par l'intermédiaire d'une ligne 60. Un appoint d'hydrogène est réalisé par la conduite 32 débouchant dans la conduite 60. La zone d'hydrocraquage 18 de la Figure 1 est illustrée par un seul réacteur. En réalité, la zone d'hydrocraquage 18 peut comporter un ou plusieurs réacteurs, chacun desdits réacteurs pouvant comporter un ou plusieurs lits catalytiques, chacun desdits lits pouvant comporter un catalyseur différent d'un lit à l'autre.

L'effluent sortant de cette zone d'hydrocraquage 18 est ensuite transféré par une conduite 20 dans une zone de séparation 21, dans laquelle on récupère de l'hydrogène par l'intermédiaire d'une conduite 52.

L'hydrogène récupéré dans les conduites 51 et 52 peut subir un traitement pour éliminer le sulfure d'hydrogène par des moyens de traitement non représentés, avant d'être recyclé dans les étapes a) et c) du procédé.

L'effluent liquide issu de la zone de séparation 21 est envoyé, par une conduite 22, dans une zone de distillation 23. La zone de distillation 23 est, dans le cas présent, une colonne de distillation atmosphérique. On extrait, en tête de la colonne de distillation 23, de l'essence par une conduite 24, du kérosène par une conduite 25 et du gazole par une conduite 26. En fond de colonne est extrait un second résidu qui est envoyé par une conduite 27 dans une deuxième zone de distillation 28, qui est, en l'occurrence, une colonne de distillation sous vide. On extrait, de la colonne de distillation 28 des résidus pour bases d'huiles ayant différentes viscosités correspondant aux différents grades d'huiles recherchés. Chacun de ces résidus peut être extrait par les conduites 29, 30 ou 31.

Un de ces résidus est ensuite évacué par une conduite 33 vers une zone de déparaffinage catalytique 34. La zone de déparaffinage catalytique 34 peut comporter un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques et un ou plusieurs catalyseurs. De l'hydrogène est également introduit dans la zone de déparaffinage catalytique 34 par une conduite non représentée.

L'effluent sortant de la zone de déparaffinage catalytique 34 est évacué par une conduite 35 et envoyé directement dans une zone d'hydrofinition 36 pouvant

comporter un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques et un ou plusieurs catalyseurs. De l'hydrogène peut être également ajouté, si besoin, dans la zone 34. Les bases d'huiles sont évacuées par une conduite 37.

Les bases d'huiles obtenues sont envoyées, par la conduite 37, dans un train  
 5 de distillation comportant un ballon séparateur 41 dans lequel l'hydrogène est séparé et récupéré par une conduite 42. L'effluent liquide est envoyé par une conduite 43 dans une zone de distillation 44, en l'occurrence comportant une colonne de distillation atmosphérique et une colonne sous vide, les deux colonnes n'étant pas représentées individuellement. Le résidu de distillation atmosphérique transféré dans  
 10 la distillation sous vide présente généralement un point d'ébullition initial supérieur à 340°C. A l'issue des distillations, on récupère une fraction huile par une conduite 45 et des fractions bouillant plus bas comme du gasoil par une conduite 46, du kérosène par une conduite 47, des essences par une conduite 48. Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage de l'hydrogène n'a pas été représenté.

15

### Exemple

La charge traitée par le procédé de l'invention est un mélange de distillats sous vide, d'extraits aromatiques et de gazole. Cette charge présente les caractéristiques  
 20 listées dans le Tableau 1 suivant:

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| D15/4                                      | 0,920 |
| Soufre, % poids                            | 1,51  |
| Ni+V, ppm poids                            | <1    |
| Azote, ppm poids                           | 1320  |
| Asphaltènes insolubles C7, % poids         | <0,02 |
| Carbon Conradson, % poids                  | <0,1  |
| Distillation simulée, °C                   |       |
| T5, % poids                                | 275   |
| T50, % poids                               | 410   |
| T95, % poids                               | 505   |
| % poids de fraction 370°C* dans le mélange | 66,9  |

Tableau 1 : Propriétés de la charge

Afin de pouvoir comparer l'influence des étapes du procédé de l'invention sur la qualité des effluents correspondants, un déparaffinage au solvant a été réalisé, à l'échelle du laboratoire, sur une coupe donnée de la charge ainsi que des effluents des étapes a), b) et c). Dans le cas présent, ces déparaffinages sont réalisés avec un solvant MIBK, à -20 °C et sur une coupe 370°C<sup>+</sup>.

Le déparaffinage au solvant MIBK à -20°C à l'échelle du laboratoire de la fraction 370°C<sup>+</sup> de cette charge donne les résultats suivants :

- Rendement en huile déparaffinée (% poids) : 84,5
- Rendement en paraffine (% poids) : 15,0
- Perte (% poids) : 0,5
- Propriétés de l'huile déparaffinée :
  - D15/4 : 0,930
  - Viscosité à 40°C (cSt) : 93,2
  - Viscosité à 100°C (cSt) : 8,5
  - VI : 40
  - Point d'écoulement (°C) : -21
  - Soufre (% poids) : 1,60

La charge est envoyée en présence d'hydrogène dans un réacteur à lit bouillonnant, ce qui constitue l'étape a) du procédé de l'invention.

Dans ce qui suit, la conversion de la fraction 370°C<sup>+</sup> est définie par la formule suivante :

$$100 * \frac{(370^{\circ}\text{C}^{+} \text{ charge} - 370^{\circ}\text{C}^{+} \text{ produit})}{370^{\circ}\text{C}^{+} \text{ charge}}$$

dans laquelle :

- 370°C<sup>+</sup>charge représente la fraction poids bouillant au-dessus de 370°C<sup>+</sup> dans la charge, et
- 370°C<sup>+</sup> produit représente la fraction poids bouillant au-dessus de 370°C<sup>+</sup> dans le produit.

Lors de l'étape a) on cherche à obtenir une conversion de 40,2 % en poids de la fraction 370°C<sup>+</sup>. Pour cela, on met en œuvre les conditions opératoires suivantes :

- VVH par rapport au lit catalytique tassé : 1,1 h<sup>-1</sup>
- Pression totale : 9,5 MPa
- 5 - Pression d'hydrogène : 8,5 MPa
- Ratio d'hydrogène : 390 litres d'hydrogène par litre de charge
- Température dans le réacteur : 415°C
- Age du catalyseur: 19 jours

10 Le catalyseur mis en œuvre dans le réacteur à lit bouillonnant est spécifique du procédé T-STAR® commercialisé par AXENS sous la référence commerciale HTS358®. Ce catalyseur est à base d'oxyde de nickel et de molybdène supporté sur alumine. Le réacteur est à inventaire fixe de catalyseur.

15 L'effluent produit lors de l'étape a) du procédé, est soumis à un fractionnement dans lequel on sépare des gaz, une coupe essence, une coupe kérosène, une coupe gazole et une fraction 370°C<sup>+</sup>. Les rendements en poids, par rapport à la charge entrant dans le réacteur lit bouillonnant, sont de 4,4 % pour la coupe essence, de 13,8 % pour la coupe kérosène, de 38,4 % pour la coupe gazole, de 40 % pour la fraction 370°C<sup>+</sup>.

20 La fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent de l'étape a) présente les caractéristiques listées dans le Tableau 2 suivant :

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| D15/4                               | 0.888 |
| Soufre, % poids                     | 0.035 |
| Azote, ppm poids                    | 250   |
| Teneur en saturés (SM), % poids     | 63,5  |
| Teneur en aromatiques (SM), % poids | 36.5  |
| Distillation simulée, °C :          |       |
| T5%p                                | 367   |
| T50%p                               | 423   |
| T95%p                               | 510   |

Tableau 2 : Propriétés de la fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent produit par le lit bouillonnant

Le déparaffinage au solvant MIBK à -20°C à l'échelle du laboratoire de la fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent de l'étape a) donne les résultats suivants :

- Rendement en huile déparaffinée (% poids) : 83,0
- 5 - Rendement en paraffine (% poids) : 16,4
- Perte (% poids) : 0,6
- Propriétés de l'huile déparaffinée :
  - D15/4 : 0,900
  - Viscosité à 40°C (cSt) : 32,7
  - 10 • Viscosité à 100°C (cSt) : 5,1
  - VI : 74
  - Point d'écoulement (°C) : -21
  - Teneur en saturé (SM) (% poids) : 57,1
  - Teneur en aromatiques (SM) (% poids) : 42,9
  - 15 • Soufre (% poids) : 0,0435

Le premier résidu produit à la sortie du lit bouillonnant n'est pas une huile de bonne qualité, car elle ne correspond pas aux caractéristiques du groupe I défini par l'API. Les huiles du groupe I défini par l'API se caractérisent par une teneur en saturés inférieure à 90 % poids, une teneur en soufre supérieure à 0,03 % poids et un indice de viscosité compris entre 80 et 120. Dans le cas présent, la valeur basse de l'indice de viscosité de la fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent de l'étape a), à savoir 74, exclut donc son appartenance au groupe I de l'API.

La fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent de l'étape a) est introduite, en présence d'hydrogène, dans un réacteur en lit fixe contenant un catalyseur d'hydrotraitement amorphe de type NiMo supporté sur alumine. Cette étape constitue l'étape c) du procédé de l'invention. Le catalyseur utilisé lors de l'étape c) est connu sous la référence HR448® commercialisé par la société AXENS.

Lors de l'étape c) on cherche à obtenir une conversion de 25 % en poids de la fraction 370°C<sup>+</sup>. Pour cela, on met en œuvre les conditions opératoires suivantes :

- VVH par rapport au lit catalytique tassé : 0,5 h<sup>-1</sup>
- Pression totale : 9,5 MPa
- 5 - Pression d'hydrogène : 9,3 MPa
- Ratio d'hydrogène : 1000 litres d'hydrogène par litre de charge
- Température dans le réacteur : 395°C

10 L'effluent produit lors de l'étape c) du procédé, est soumis à un fractionnement dans lequel on sépare des gaz, une coupe essence, une coupe kérosène, une coupe gazole et une fraction 370°C<sup>+</sup>. Les rendements en poids, par rapport à la charge entrant dans le réacteur d'hydroraffinage, sont de 2,4 % pour la coupe essence, de 5,3 % pour la coupe kérosène, de 14,5 % pour la coupe gazole, de 75 % pour la fraction 370°C<sup>+</sup>.

15 La fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent de l'étape c) présente les caractéristiques listées dans le Tableau 3 suivant :

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| D15/4                               | 0,857  |
| Soufre, % poids                     | <0,001 |
| Azote, ppm poids                    | 1      |
| Viscosité@100°C, cSt                | 4,4    |
| Teneur en saturés (SM), % poids     | 94     |
| Teneur en aromatiques (SM), % poids | 6      |
| Point d'écoulement, °C              | 20     |
| Distillation simulée, °C :          |        |
| T5%p                                | 369    |
| T50%p                               | 420    |
| T95%p                               | 505    |

Tableau 3 : Propriétés de la fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent produit par le lit d'hydroraffinage

20 Le déparaffinage au solvant MIBK à -20°C à l'échelle du laboratoire de cette fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent de l'étape c) donne les résultats suivants :

- Rendement en huile déparaffinée (% poids) : 73,3

- Rendement en paraffine (% poids) : 24,9
- Perte (% poids) : 1,7
- Propriétés de l'huile déparaffinée :
  - D15/4 : 0,860
  - 5 • Viscosité à 40°C (cSt) : 22,65
  - Viscosité à 100°C (cSt) : 4,5
  - VI : 111
  - Point d'écoulement (°C) : -21
  - Teneur en saturé (SM) (% poids) : 91
  - 10 • Teneur en aromatiques (SM) (% poids) : 9
  - Soufre (% poids) : <0,001

On obtient ainsi, à l'issue de l'étape c) d'hydroraffinage, un résidu pour bases d'huiles de grande qualité qui rentre dans le groupe II défini par l'API, le groupe II  
 15 correspondant aux huiles ayant une teneur en saturés supérieure à 90 % poids, une teneur en soufre supérieure à 0,03 % poids et un indice de viscosité compris entre 80 et 120.

La fraction 370°C<sup>+</sup> de l'effluent de l'étape c) est envoyée dans un réacteur de  
 20 déparaffinage catalytique en lit fixe dans le but de réduire le point d'écoulement.

Le catalyseur de déparaffinage utilisé comporte une fonction métallique à base de platine supportée sur un tamis moléculaire avec une matrice en alumine. On vise, pour le déparaffinage, un point d'écoulement de -18°C correspondant à une conversion  
 25 de 20% poids de la fraction 370°C<sup>+</sup> entrant dans le réacteur de déparaffinage. Pour cela, on met en œuvre les conditions suivantes :

- VVH par rapport au lit catalytique tassé : 1 h<sup>-1</sup>
- Pression totale : 14 MPa
- Pression d'hydrogène : 13.4 MPa
- 30 - Ratio d'hydrogène : 1000 litres d'hydrogène par litre de charge
- Température dans le réacteur : 315°C

Pour des raisons analytiques, l'effluent produit est distillé au laboratoire pour récupérer une fraction déparaffinée 370°C+ ayant un rendement poids par rapport à la charge du réacteur de déparaffinage catalytique égal à 80%.

5

La fraction 370°C+ déparaffinée catalytiquement présente les caractéristiques listées dans le Tableau 4 suivant :

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| D15/4                               | 0,8390 |
| Soufre, % poids                     | <0,001 |
| Azote, ppm poids                    | <1     |
| V@40°C, cSt                         | 22.35  |
| V@100°C, cSt                        | 4,45   |
| VI                                  | 110    |
| Teneur en saturés (SM), % poids     | 98.5   |
| Teneur en aromatiques (SM), % poids | 1,5    |
| Point d'écoulement, °C              | -18    |
| Distillation simulée, °C            |        |
| T5%p                                | 368    |
| T50%p                               | 421    |
| T95%p                               | 504    |

Tableau 4 : Propriétés de la fraction 370°C+ déparaffinée

10

L'effluent obtenu à la sortie du réacteur de déparaffinage catalytique est envoyé, en totalité, dans un réacteur d'hydrofinition afin d'éliminer les dernières traces d'aromatiques et composés polaires.

15

Le catalyseur utilisé est un catalyseur commercialisé par AXENS sous la référence commerciale LD402. L'acidité de ce catalyseur est suffisamment faible pour conduire à une formation infime (<1% poids) de produits de craquage ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C. Les conditions opératoires utilisées lors de cette étape d'hydrofinition sont les suivantes:

20

- VVH par rapport au lit catalytique tassé : 0.5 h<sup>-1</sup>
- Pression totale : 14 MPa
- Pression d'hydrogène : 13,6 MPa

- Ratio d'hydrogène : 1000 litres d'hydrogène par litre de charge
- Température dans le réacteur : 240°C

L'effluent obtenu à l'issue de l'étape d'hydrofinition est envoyé dans une section de fractionnement afin d'éliminer les produits de craquage de l'étape de déparaffinage catalytique. On récupère une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction kérosène, une fraction gazole et une fraction huile. Les rendements poids des fractions liquides par rapport à la charge entrant dans le réacteur de déparaffinage catalytique sont respectivement: 4,5%, 1,5%, 6,5% et 80 % (exprimé en % en poids). L'huile obtenue, c'est à dire la fraction 370°C<sup>+</sup>, présente les caractéristiques listées dans le Tableau 5 suivant :

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| D15/4                               | 0,8380 |
| Soufre, % poids                     | <0,001 |
| Azote, ppm poids                    | <1     |
| Viscosité à 40°C, cSt               | 21,95  |
| Viscosité à 100°C, cSt              | 4,42   |
| VI                                  | 111    |
| Teneur en saturés (SM), % poids     | >99,9  |
| Teneur en aromatiques (SM), % poids | <0,1   |
| Point d'écoulement, °C              | -18    |
| Couleur ASTM D1500                  | 0,5    |
| Distillation simulée, °C            |        |
| T5%p                                | 368    |
| T50%p                               | 421    |
| T95%p                               | 504    |

Tableau 5 : Propriétés de la fraction 370°C<sup>+</sup> obtenue à la sortie de l'hydrofinition

L'huile obtenue est une huile du groupe II selon la classification de l'API. La teneurs en aromatiques est extrêmement faible et le test de stabilité aux ultraviolets, défini selon les normes ASTM D925-55 et D1148-55, est positif.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un rendement élevé en essence, en kérosène et en gazole. Les rendements globaux en poids par rapport à la charge de l'étape a) sont de 6,7 % pour la coupe essence, 16,4 % pour la coupe

kérosène et de 46,1 % pour la coupe gazole. Le rendement en résidu huileux 370° est de 24,0 % en poids. La conversion globale correspondante de la fraction 370°C<sup>+</sup> par rapport à la charge est de 64,1 % poids.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour la production de distillats et de résidus pour bases d'huiles à partir d'une charge hydrocarbonée dans lequel :

a) on craque la charge en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage dans au moins un réacteur à lit bouillonnant, de manière à convertir au moins 10 % en poids de la fraction de la charge bouillant au-dessus de 370°C en composés ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C,

b) on fractionne au moins une portion de l'effluent obtenu à l'étape a) pour récupérer au moins un premier résidu dont au moins 85 % en poids des composés bout au-dessus de 320°C, ledit premier résidu comportant des composés aromatiques,

c) on élimine, au moins en partie, les composés aromatiques d'au moins une portion du premier résidu de manière à obtenir un effluent appauvri en composés aromatiques ayant une teneur en composés aromatiques inférieure à 30 % en poids,

d) on fractionne au moins une portion de l'effluent obtenu à l'étape c) pour récupérer un second résidu pour bases d'huiles avec un rendement d'au moins 15 % en poids par rapport à la charge.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lors de l'étape c) d'élimination des aromatiques, on craque au moins une portion du premier résidu en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe, de manière à obtenir un effluent appauvri en aromatiques dans lequel au moins 10 % en poids des composés de la charge bouillant au-dessus de 370°C sont convertis en composés ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'hydrocraquage de l'étape c) est réalisé à une pression totale absolue inférieure à 11 MPa.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, dans lequel l'hydrocraquage de l'étape c) est réalisée à une pression totale égale à celle de l'étape a) d'hydrocraquage en lit bouillonnant.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel la quantité d'hydrogène d'appoint introduite au niveau de l'étape c) est supérieure à la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour obtenir les performances visées dans des conditions opératoires données de l'étape c).

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel la quantité d'hydrogène d'appoint introduit au niveau de l'étape c) est au moins égale à 15 % de la totalité de l'hydrogène d'appoint introduit au niveau des deux étapes a) et c).

10

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la totalité de l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé de l'invention est introduite au niveau de l'étape c).

15

8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel lors de l'étape c) d'élimination des composés aromatiques, on met en contact au moins une portion du résidu comportant des composés aromatiques avec un solvant de manière à obtenir un effluent appauvri en composés aromatiques.

20

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on utilise, lors de l'étape a), un taux de recyclage compris entre 0,6 et 2.

25

10. Procédé pour la production de bases d'huile comportant les étapes a), b), c) et d) du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel :

e) on réalise un déparaffinage sur au moins une portion du second résidu obtenu à l'étape d), de manière à obtenir un effluent déparaffiné ayant un point d'écoulement inférieur à -9°C, et

f) on met en contact l'effluent déparaffiné obtenu à l'étape e) avec de l'hydrogène et un catalyseur dans des conditions d'hydrogénation pour obtenir des bases d'huiles stabilisées pour huiles lubrifiantes.

30

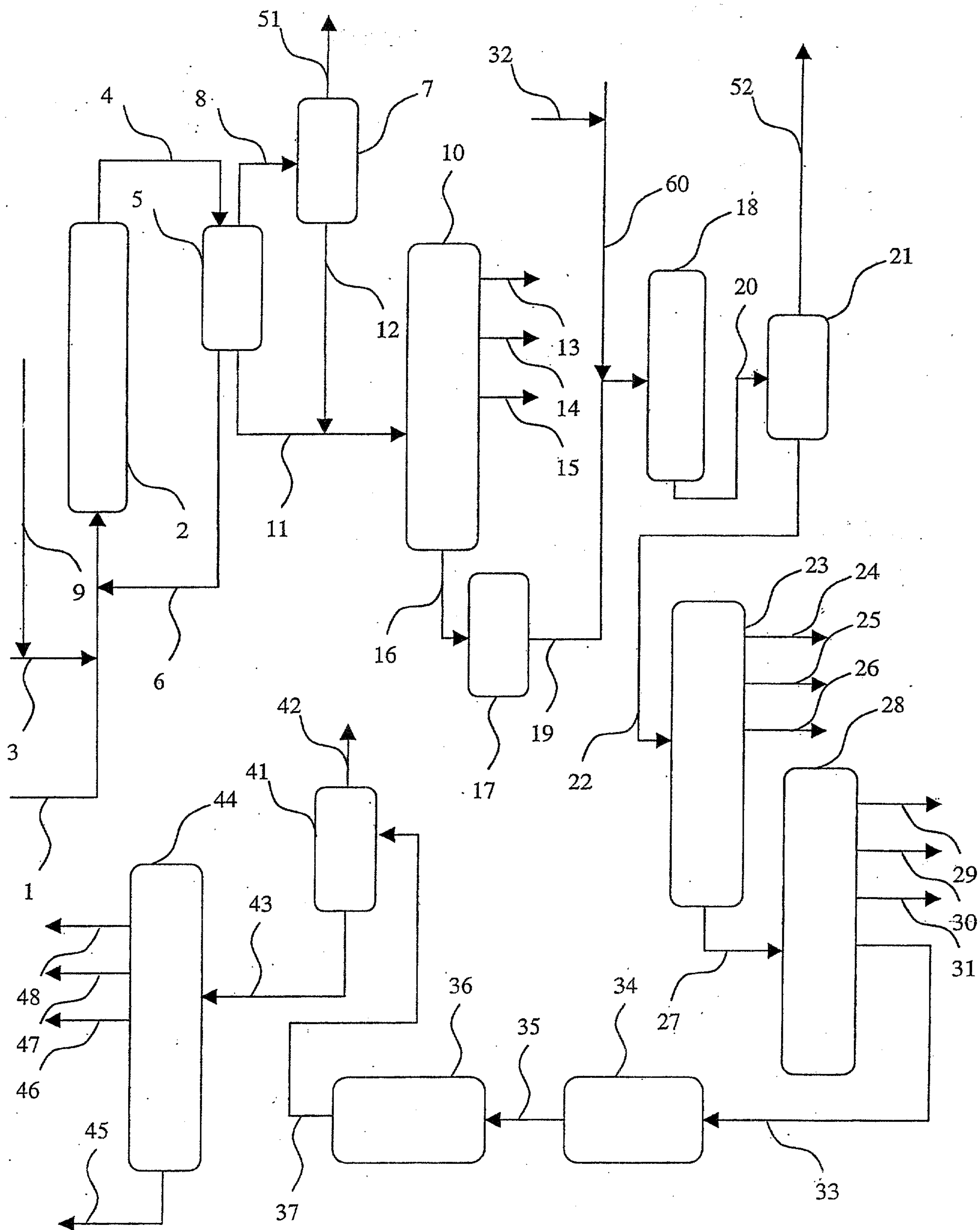


Figure 1

