



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/10/01

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1998/04/02

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/05/29

(30) Priorité/Priority: 1996/10/02 (FR96 12 102)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 65/12* (2006.01),
C10G 69/04 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
MOREL, FREDERIC, FR;
DUPLAN, JEAN-LUC, FR;
CHAPUS, THIERRY, FR;
BILLON, ALAIN, FR;
KRESSMANN, STEPHANE, FR;
HEINRICH, GERARD, FR

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

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE CATALYTIQUE DE CONVERSION D'UN RESIDU PETROLIER IMPLIQUANT UNE
HYDRODEMÉTALLISATION EN LIT FIXE DE CATALYSEUR

(54) Title: CATALYTIC CONVERSION PROCESS FOR A PETROLEUM RESIDUE INVOLVING
HYDRODEMÉTALLATION IN A CATALYTIC BUBBLING FLUIDIZED BED

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures dans lequel on traite la charge hydrocarbonée dans une section d'hydrodémétallisation contenant au moins un catalyseur d'hydrodémétallisation en lit fixe, on envoie au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique, on envoie au moins une partie du résidu atmosphérique dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide, au moins une partie du résidu sous vide est envoyé dans une section de désasphaltage à partir de laquelle on obtient une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel, au moins une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée est envoyée dans une section d'hydrotraitement, à partir de laquelle on obtient après séparation une fraction gazeuse, une fraction carburant et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée, au moins une partie de la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée est envoyée dans une section de craquage catalytique dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction slurry.



PRECIS DE LA DIVULGATION

Procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures dans lequel on traite la charge hydrocarbonée dans une section d'hydrodémétallisation contenant au moins un catalyseur d'hydrodémétallisation en lit fixe, on envoie au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique, on envoie au moins une partie du résidu atmosphérique dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide, au moins une partie du résidu sous vide est envoyé dans une section de désasphaltage à partir de laquelle on obtient une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel, au moins une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée est envoyée dans une section d'hydrotraitement, à partir de laquelle on obtient après séparation une fraction gazeuse, une fraction carburant et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée, au moins une partie de la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée est envoyé dans une section de craquage catalytique dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction slurry.

**PROCÉDÉ CATALYTIQUE DE CONVERSION D'UN RÉSIDU PÉTROLIER
IMPLIQUANT UNE HYDRODÉMÉTALLISATION EN LIT FIXE DE CATALYSEUR**

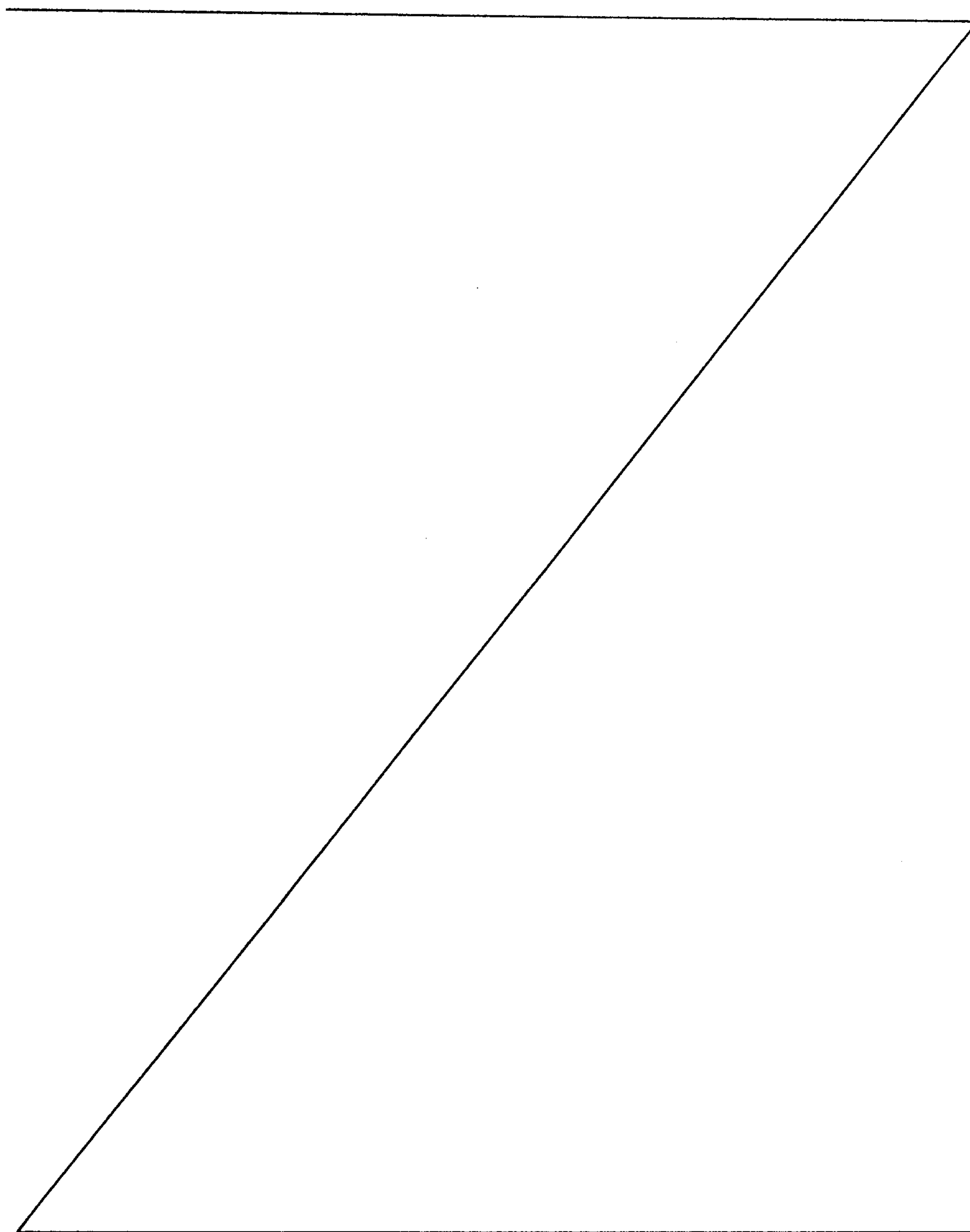
10 La présente invention concerne le raffinage et la conversion des fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autre des asphaltènes et des impuretés soufrées et métalliques. Elle concerne plus particulièrement un procédé permettant de convertir au moins en partie une charge dont la teneur en carbone Conradson est supérieure à 10 et le plus souvent supérieure à 15 et même supérieure à 20, par exemple un résidu sous vide d'un pétrole brut en un produit ayant un carbone Conradson suffisamment faible et une teneur en métaux et en soufre suffisamment basse pour qu'il puisse être utilisé comme charge pour fabriquer du gazole et de l'essence par craquage catalytique dans une unité classique de craquage catalytique en lit fluide et/ou dans une unité de craquage catalytique en lit fluide comportant un système de double régénération et éventuellement un système de refroidissement du catalyseur au niveau de la régénération. La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'essence et/ou de gazole comportant au moins une étape de craquage catalytique en lit fluidisé.

20 Au fur et à mesure que les raffineurs augmentent la portion d'huile brute plus lourde et de qualité moindre dans la charge à traiter, il devient de plus en plus nécessaire de disposer de processus particuliers spécialement adaptés aux traitements de ces fractions lourdes résiduelles de pétrole, d'huile de schiste, ou de matières semblables contenant des asphaltènes et ayant une forte teneur en carbone Conradson.

30 C'est ainsi que le brevet EP-B-435242 décrit un procédé de traitement de charge de ce type comprenant une étape d'hydrotraitement à l'aide d'un catalyseur unique dans des conditions permettant de diminuer la teneur en soufre et en impuretés métalliques, la mise en contact de l'effluent total à teneur réduite en soufre issu de l'hydrotraitement avec un solvant dans des conditions d'extraction des asphaltènes permettant de récupérer un extrait relativement pauvre en asphaltène et en impuretés métalliques et l'envoi de cet extrait dans une unité de craquage catalytique en vue de produire des produits hydrocarbonés de faible poids moléculaire. Dans une forme préférée selon le texte de ce brevet on effectuera une viscoréduction du produit issu de la première étape et c'est le produit issu de la viscoréduction qui est envoyé à

1a

l'étape d'extraction par solvant des asphaltènes. Selon l'exemple 1 de ce brevet la charge traitée était un résidu atmosphérique. Il semble difficile de pouvoir produire suivant l'enseignement de ce brevet une charge ayant les caractéristiques nécessaires pour être traitée dans un réacteur de craquage catalytique classique en vue de produire un carburant à partir de résidus sous vide à très forte teneur en



- métaux (supérieure à 50 ppm, souvent supérieure à 100 ppm et le plus souvent supérieur à 200 ppm) et à forte teneur en carbone Conradson. En effet la limite de la teneur en métaux actuelle des charges industrielles utilisables est d'environ 20 à 25 ppm de métaux et la limite en ce qui concerne la teneur en carbone Conradson est d'environ 3 % pour une unité classique de craquage catalytique et d'environ 8 % dans le cas d'une unité spécialement aménagée pour le craquage de charge lourdes. L'utilisation de charges dont les teneurs en impuretés métalliques au dessus de ces limites supérieures mentionnées ci-devant entraîne une très importante désactivation du catalyseur nécessitant un appoint considérable de catalyseur frais ce qui est très pénalisant pour le procédé voir même rédhibitoire. De plus ce procédé implique l'utilisation de quantités très importantes de solvant pour le désasphaltage puisque c'est la totalité du produit hydrotraité et de préférence viscoréduit qui est désasphalté. L'utilisation d'un catalyseur unique d'hydrotraitement limite les performances en élimination des impuretés métallique à des valeurs inférieures à 75 % (tableau I exemple II) et/ou en désulfuration à des valeurs inférieures ou égales à 85 % (tableau I exemple II). Cette technique ne permettra d'obtenir une charge traitable dans un FCC classique que si on désasphalte l'huile hydrotraitée, éventuellement viscoréduite, avec un solvant de type C3 ce qui limite très fortement le rendement.
- 20 La présente invention à pour objet de palier les inconvénients décrits ci-devant et de permettre d'obtenir à partir de charges très fortement chargées en métaux et à forte teneur en carbone Conradson et en soufre un produit démétallisé à plus de 80 % et le plus souvent à au moins 90 %, désulfuré à plus de 80 % et le plus souvent à au moins 85 % et dont le carbone Conradson sera inférieur ou égal à 8 ce qui permet d'envoyer ce produit dans un réacteur de craquage catalytique de résidu tel qu'un réacteur à double régénération et de préférence un carbone Conradson inférieur ou égal à environ 3 ce qui permet d'envoyer ce produit dans un réacteur de craquage catalytique classique.
- 30 Les charges pouvant être traitées selon la présente invention renferment habituellement outre les quantités de métaux (essentiellement du vanadium et/ou du nickel) mentionnées ci-devant, au moins 0,5 % en poids de soufre, souvent plus de 1 % en poids de soufre, très souvent plus de 2 % en poids de soufre et le plus souvent jusqu'à 4 % voire même jusqu'à 10 % en poids de soufre et au moins 1 % en poids d'asphaltènes C7. La teneur en asphaltènes C7 des charges traitées dans le cadre de la présente invention est souvent supérieure à 2 % et très souvent

supérieure à 5 % en poids et peut égaler ou même dépasser 24 % en poids . Ces charges sont par exemple celles dont les caractéristiques sont données dans l'article de BILLON et autres publié en 1994 dans le volume 49 numéro 5 de la revue de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE PAGES 495 à 507.

5

Dans sa forme la plus large la présente invention se définit comme un procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures ayant une teneur en carbone Conradson d'au moins 10, une teneur en métaux d'au moins 50 ppm et souvent d'au moins 100 ppm et très souvent d'au moins 200 ppm en poids, une teneur en asphaltène au C7 d'au moins 1 %, souvent d'au moins 2 % et très souvent d'au moins 5 % en poids et une teneur en soufre d'au moins 0,5 %, souvent d'au moins 1 % et très souvent d'au moins 2 % en poids caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

15 a) on traite la charge hydrocarbonée dans une section de traitement en présence d'hydrogène comprenant au moins un réacteur contenant au moins un catalyseur d'hydrodémétallisation en lit fixe et de préférence au moins un catalyseur d'hydrodémétallisation et au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration en lits fixes dans des conditions permettant d'obtenir un effluent liquide à teneur réduite en
20 métaux et en carbone Conradson et de préférence également en soufre,

b) on envoie au moins une partie, et souvent la totalité, de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique,

25

c) on envoie au moins une partie, et souvent la totalité, du résidu atmosphérique obtenu à l'étape b) dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide,

30 d) au moins une partie et de préférence la totalité du résidu sous vide obtenu à l'étape c) est envoyé dans une section de désasphaltage dans laquelle il est traité dans une section d'extraction à l'aide d'un solvant dans des conditions permettant d'obtenir une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel,

35 e) au moins une partie et de préférence la totalité de la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d) est envoyée dans une section d'hydrotraitement,

de préférence en mélange avec au moins une partie du distillat sous vide obtenu à l'étape c) voire avec la totalité de ce distillat sous vide, dans laquelle elle est hydrotraité dans des conditions permettant de réduire en particulier sa teneur en métaux, en soufre et en carbone Conradson et d'obtenir après séparation par distillation atmosphérique une fraction gazeuse, un distillat atmosphérique que l'on peut scinder en une fraction essence et en une fraction gazole qui sont le plus souvent envoyées au moins en partie aux pools carburants correspondant et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée, et

5
10 f) au moins une partie de la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée issue de l'étape e) est envoyé dans une section de craquage catalytique éventuellement en mélange avec au moins une partie du distillat sous vide obtenu à l'étape c) dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction slurry.

15

La fraction gazeuse contient principalement des hydrocarbures saturés et insaturés ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans leur molécules (méthane, éthane, propane, butanes, éthylène, propylène, butylènes). La fraction essence est par exemple au moins en partie et de préférence en totalité envoyée au pool carburant. La fraction gazole est par exemple envoyée au moins en partie à l'étape a). La fraction slurry est le plus souvent au moins en partie voire en totalité envoyée au pool fuel lourd de la raffinerie généralement après séparation des fines particules qu'elle contient en suspension. Dans une autre forme de réalisation de l'invention cette fraction slurry est au moins en partie voire en totalité renvoyée à l'entrée du craquage catalytique de l'étape f).

20
25

Les conditions de l'étape a) de traitement de la charge en présence d'hydrogène sont habituellement les suivantes. Dans la zone de démétallisation on utilise au moins un lit fixe de catalyseur classique d'hydrodémétallisation et de préférence au moins l'un des catalyseurs décrits par la demanderesse en particulier au moins l'un de ceux décrits dans les brevets EP-B-113297 et EP-B-113284. On opère habituellement sous une pression absolue de 5 à 35 MPa et le plus souvent de 10 à 20 MPa à une température d'environ 300 à environ 500 °C et souvent d'environ 350 à environ 450 °C. La VVH et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs important que l'on choisit en fonction des caractéristiques de la charge à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH se situe dans une gamme allant d'environ 0,1 à

30
35

environ 5 et de préférence environ 0,15 à environ 2. La quantité d'hydrogène mélangé à la charge est habituellement d'environ 100 à environ 5000 normaux mètres cube(Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide et le plus souvent d'environ 500 à environ 3000 Nm³/m³. On opère utilement en présence d'hydrogène sulfuré et la

5 pression partielle de l'hydrogène sulfuré est habituellement d'environ 0,002 fois à environ 0,1 fois et de préférence d'environ 0,005 fois à environ 0,05 fois la pression totale. Dans la zone d'hydrodésulfuration, le catalyseur idéal doit avoir un fort pouvoir hydrogénant de façon à réaliser un raffinage profond des produits issus de la

10 Conradson et de la teneur en asphaltènes. On pourra par exemple employer l'un des catalyseurs décrits par la demanderesse dans les brevets EP-B-113297 et EP-B-113284. Dans le cas où la zone d'hydrodésulfuration est distincte de la zone d'hydrodémétallisation on pourra opérer à température relativement basse c'est-à-dire

15 sensiblement inférieure à la température de la zone d'hydrodémétallisation ce qui va dans le sens d'une hydrogénation profonde et d'une limitation du cokage. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant le même catalyseur dans les deux zones, ni en regroupant ces deux zones pour qu'elle n'en forme plus qu'une

20 seule dans laquelle serait réalisé l'hydrodémétallisation et l'hydrodésulfuration de manière simultanée ou de manière successive avec un seul catalyseur ou avec plusieurs catalyseurs différents.

Dans cette étape a) on peut utiliser au moins un catalyseur, assurant à la fois la démétallisation et la désulfuration, dans des conditions permettant d'obtenir une charge liquide à teneur réduite en métaux, en carbone Conradson et en soufre. On

25 peut également utiliser au moins deux catalyseurs l'un assurant principalement la démétallisation et l'autre principalement la désulfuration dans des conditions permettant d'obtenir une charge liquide à teneur réduite en métaux, en carbone Conradson et en soufre..

30 Dans la zone de distillation atmosphérique dans l'étape b) les conditions sont généralement choisies de manière à ce que le point de coupe soit d'environ 300 à environ 400 °C et de préférence d'environ 340 à environ 380 °C. Le distillat ainsi obtenu est habituellement envoyé le plus souvent après séparation en une fraction essence et en une fraction gazole aux pools carburants correspondants. Dans une

35 forme particulière de mise en oeuvre au moins une partie, voire la totalité, de la fraction gazole du distillat atmosphérique peut être envoyé à l'étape e)

d'hydrotraitement. Le résidu atmosphérique peut être envoyé au moins en partie au pool fuel de la raffinerie.

Dans la zone de distillation sous vide dans l'étape c) où l'on traite le résidu atmosphérique obtenu à l'étape b) les conditions sont généralement choisies de manière à ce que le point de coupe soit d'environ 450 à 600 °C et le plus souvent d'environ 500 à 550 °C. Le distillat ainsi obtenu est habituellement envoyé au moins en partie à l'étape e) d'hydrotraitement et le résidu sous vide est au moins en partie envoyé à l'étape d) de désasphaltage. Dans une forme particulière de réalisation de l'invention une partie au moins du résidu sous vide est envoyé au pool fuel lourd de la raffinerie. Il est aussi possible de recycler au moins une partie du résidu sous vide à l'étape a). Le distillat sous vide peut aussi, le plus souvent après séparation en une fraction essence et en une fraction gazole, être au moins en partie envoyé aux pools carburants correspondants. Ce distillat ou l'une de ces fractions peut également être au moins en partie envoyé à l'étape f) de craquage catalytique

L'étape d) de désasphaltage à l'aide d'un solvant est effectuée dans des conditions classiques bien connues de l'homme du métier. On peut ainsi se référer à l'article de BILLON et autres publié en 1994 dans le volume 49 numéro 5 de la revue de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE PAGES 495 à 507 ou encore à la description donnée dans la description du brevet français FR-B-2480773 ou dans la description du brevet FR-B-2681871 au nom de la demanderesse ou encore dans la description du brevet US-A-4715946 au nom de la demanderesse. Le désasphaltage est habituellement effectué à une température de 60 à 250 °C avec au moins un solvant hydrocarboné ayant de 3 à 7 atomes de carbone éventuellement additionné d'au moins un additif. Les solvants utilisables et les additifs sont largement décrits dans les documents cités ci-devant et dans les documents de brevet US-A-1948296, US-A-2081473, US-A-2587643, US-A-2882219, US-A-3278415 et US-A-3331394 par exemple. Il est également possible d'effectuer la récupération du solvant selon le procédé opticritique c'est-à-dire en utilisant un solvant dans des conditions supercritiques. Ce procédé permet en particulier d'améliorer notablement l'économie globale du procédé. Ce désasphaltage peut être fait dans un mélangeur-décanteur ou dans une colonne d'extraction. Dans le cadre de la présente invention on préfère la technique utilisant au moins une colonne d'extraction.

L'étape e) d'hydrotraitement de la coupe hydrocarbonée désasphaltée est effectuée dans des conditions classiques d'hydrotraitement en lit fixe d'une fraction hydrocarbonée liquide. On opère habituellement sous une pression absolue de 5 à 25 MPa et le plus souvent de 5 à 12 MPa à une température d'environ 300 à environ 500 °C et souvent d'environ 350 à environ 430° C. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs important que l'on choisit en fonction des caractéristiques de la charge à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH se situe dans une gamme allant d'environ 0,1 h⁻¹ à environ 10 h⁻¹ et de préférence environ 0,3 h⁻¹ à environ 1 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangé à la charge est habituellement d'environ 50 à environ 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide et le plus souvent d'environ 100 à environ 3000 Nm³/m³. On peut utiliser un catalyseur classique tels que par exemple un catalyseur contenant du cobalt et du molybdène sur un support à base d'alumine : voir par exemple ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, PAGE 67 TABLEAU 4. On utilisera par exemple l'un des catalyseurs vendus par la société PROCATALYSE sous la référence HR306C ou HR316C qui contiennent du cobalt et du molybdène ou celui vendu sous la référence HR348 qui contient du nickel et du molybdène. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en incluant dans cette étape un ou plusieurs lits catalytiques de garde en tête du réacteur, ou dans un ou plusieurs réacteurs dit de garde, afin de piéger les dernières traces de métaux encore présentes dans le produit introduit dans cette étape e). On peut utiliser un ou plusieurs catalyseurs soit dans le même réacteur, soit dans plusieurs réacteurs habituellement en série. Les produits obtenus au cours de cette étape sont habituellement envoyés dans une zone de séparation à partir de laquelle on récupère une fraction gazeuse et une fraction liquide qui peut elle même être envoyée dans une deuxième zone de séparation dans laquelle elle peut être scindée en fractions légères par exemple essence et gazole que l'on peut envoyer aux pools carburants et en une fraction plus lourde. Habituellement cette fraction plus lourde a un point d'ébullition initial d'au moins 340 °C et le plus souvent d'au moins 370 °C. Cette fraction plus lourde peut, au moins en partie, être envoyée au pool fuel lourd à très basse teneur en soufre (habituellement inférieure à 0,5 % en poids) de la raffinerie.

Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, il est avantageux de prévoir au moins un moyen permettant d'améliorer la viscosité de la charge globale que l'on traite dans l'étape a) de traitement en présence d'hydrogène. En effet, une viscosité

basse permet de diminuer les pertes de charges dans le ou les réacteurs de cette section de traitement. Ceci est particulièrement important lorsque la section contient plusieurs réacteurs, car dans ce cas les pertes de charges globales au niveau de l'ensemble de la section deviennent très importantes et sont pénalisantes pour la mise en œuvre du procédé. Il y a une chute de la pression partielle d'hydrogène dans les réacteurs ce qui est très défavorable pour le bon fonctionnement de cette étape de traitement en présence d'hydrogène, et par ailleurs entraîne un mauvais fonctionnement des compresseurs de recyclage de l'hydrogène dans les réacteurs. L'amélioration de la fluidité de la charge permet également de diminuer la température du ou des fours et donc, d'obtenir des températures de peaux plus faibles, ce qui, soit permet d'employer des aciers moins chers, soit d'obtenir des durées de vie des fours plus importante, pour un four construit dans un alliage donné. Selon cette réalisation particulière, on peut envoyer dans l'étape a) au moins une partie du distillat obtenu par distillation atmosphérique à l'étape b), et/ou au moins une partie du distillat obtenu par distillation sous vide à l'étape c), et/ou au moins une partie de la fraction carburant (distillat atmosphérique) obtenue à l'étape e).

Enfin dans l'étape f) au moins une partie de la fraction lourde de la charge hydrotraitée obtenue à l'étape e) est craquée catalytiquement de manière classique dans des conditions bien connues des hommes du métier pour produire une fraction carburant (comprenant une fraction essence et une fraction gazole) que l'on envoie habituellement au moins en partie aux pools carburants et une fraction slurry qui sera par exemple au moins en partie envoyée au pool fuel lourd ou recyclée au moins en partie à l'étape f) de craquage catalytique. Dans une forme particulière de réalisation de l'invention une partie de la fraction gazole obtenue au cours de cette étape f) est recyclée soit à l'étape a), soit à l'étape e), soit à l'étape f) en mélange avec la charge introduite dans cette étape f) de craquage catalytique. Dans la présente description le terme une partie de la fraction gazole doit être compris comme étant une fraction inférieure à 100 %. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en recyclant une partie de la fraction gazole à l'étape a), une autre partie à l'étape f) et une troisième partie à l'étape e) l'ensemble de ces trois parties ne représentant pas forcément la totalité de la fraction gazole. Il est également possible dans le cadre de la présente invention de recycler la totalité du gazole obtenu par craquage catalytique soit à l'étape a), soit à l'étape f), soit à l'étape e), soit une fraction dans chacune de ces étapes, la somme de ces fractions représentant 100 % de la fraction gazole

obtenue à l'étape f). On peut aussi recycler à l'étape f) au moins une partie de la fraction essence obtenue dans cette étape f) de craquage catalytique.

On trouvera par exemple une description sommaire du craquage catalytique (dont la
5 première mise en oeuvre industrielle remonte à 1936 (procédé HOUDRY) ou en 1942
pour l'utilisation de catalyseur en lit fluidisé) dans ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF
INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 A 64. On utilise
habituellement un catalyseur classique comprenant une matrice, éventuellement un
additif et au moins une zéolithe. La quantité de zéolithe est variable mais
10 habituellement d'environ 3 à 60 % en poids, souvent d'environ 6 à 50 % en poids et le
plus souvent d'environ 10 à 45 % en poids. La zéolithe est habituellement dispersée
dans la matrice. La quantité d'additif est habituellement d'environ 0 à 30 % en poids et
souvent d'environ 0 à 20 % en poids. La quantité de matrice représente le
complément à 100 % en poids. L'additif est généralement choisi dans le groupe formé
15 par les oxydes des métaux du groupe IIA de la classification périodique des éléments
tels que par exemple l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de calcium, les oxydes des
terres rares et les titanates des métaux du groupe IIA. La matrice est le plus souvent
une silice, une alumine, une silice-alumine, une silice-magnésie, une argile ou un
mélange de deux ou plusieurs de ces produits. La zéolithe la plus couramment
20 utilisée est la zéolithe Y. On effectue le craquage dans un réacteur sensiblement
vertical soit en mode ascendant (riser) soit en mode descendant (dropper). Le choix
du catalyseur et des conditions opératoires sont fonctions des produits recherchés en
fonction de la charge traitée comme cela est par exemple décrit dans l'article de
M. MARCILLY pages 990-991 publié dans la revue de l'institut français du pétrole
25 nov.-déc. 1975 pages 969-1006. On opère habituellement à une température
d'environ 450 à environ 600 °C et des temps de séjour dans le réacteur inférieur à
1 minute souvent d'environ 0,1 à environ 50 secondes.

L'étape f) de craquage catalytique peut aussi être une étape de craquage catalytique
30 en lit fluidisé par exemple selon le procédé mis au point par la demanderesse
dénommé R2R. Cette étape peut être exécutée de manière classique connue des
hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage de résidu en vue de
produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. Des
descriptions de fonctionnement et de catalyseurs utilisables dans le cadre du
35 craquage en lit fluidisé dans cette étape f) sont décrits par exemple dans les
documents de brevets US-A-4695370, EP-B-184517, US-A-4959334, EP-B-323297,

US-A-4965232, US-A-5120691, US-A-5344554, US-A-5449496, EP-A-485259, US-A-5286690, US-A-5324696 et EP-A-699224.

Le réacteur de craquage catalytique en lit fluidisé peut fonctionner à courant ascendant ou à courant descendant. Bien que cela ne soit pas une forme préférée de réalisation de la présente invention il est également envisageable d'effectuer le craquage catalytique dans un réacteur à lit mobile. Les catalyseurs de craquage catalytique particulièrement préférés sont ceux qui contiennent au moins une zéolithe habituellement en mélange avec une matrice appropriée telle que par exemple l'alumine, la silice, la silice-alumine.

10

Selon un mode de réalisation particulier lorsque la charge traitée est un résidu sous vide issu de la distillation sous vide d'un résidu de distillation atmosphérique d'un pétrole brut il est avantageux de récupérer le distillat sous vide pour l'envoyer au moins en partie, voire en totalité, dans l'étape e) dans laquelle il est hydrotraité en mélange avec la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d). Lorsque le distillat sous vide n'est envoyé qu'en partie dans l'étape e) l'autre partie est de préférence envoyé dans l'étape a) de traitement en présence d'hydrogène.

Selon une autre variante une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d) peut être recyclée à l'étape a) d'hydrotraitement.

20

Dans une forme préférée de l'invention l'asphalte résiduel obtenu à l'étape d) est envoyé dans une section d'oxyvapo-gazéification dans laquelle il est transformé en un gaz contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ce mélange gazeux peut être utilisé pour la synthèse de méthanol ou pour la synthèse d'hydrocarbures par la réaction de FischerTropsch. Ce mélange dans le cadre de la présente invention est de préférence envoyé dans une section de conversion à la vapeur (shift conversion en anglais) dans laquelle en présence de vapeur d'eau il est converti en hydrogène et en dioxyde de carbone. L'hydrogène obtenu peut être employé dans les étapes a) et e) du procédé selon l'invention. L'asphalte résiduel peut aussi être utilisé comme combustible solide ou après fluxage comme combustible liquide.

30

L'exemple suivant illustre l'invention sans en limiter la portée.

Exemple

On traite un résidu sous vide (RSV) lourd d'origine Safaniya. Ses caractéristiques sont présentés sur le tableau 1 colonne 1. Tous les rendements sont calculés à partir
5 d'une base 100 (en masse) de RSV.

On traite ce résidu sous vide Safaniya dans une section d'hydrotraitement catalytique. L'unité mise en oeuvre est un pilote simulant le fonctionnement d'une unité industrielle HYVAHL®. L'unité pilote comporte deux réacteurs en série fonctionnant en
10 écoulement descendant. Les réacteurs sont chargés chacun de 7 l. de catalyseur d'hydrodémétallisation HMC841 fabriqué par la société Procatalyse et chargés en lits fixes.

Les conditions opératoires mises en oeuvre sont les suivantes :

15 $VVH = 0.5 \text{ H}^{-1}$

$P = 150 \text{ bar}$

Recyclage d'hydrogène = 1000 lH₂/l charge

Température = 380 °C.

20 Les caractéristiques de l'effluent liquide total C5⁺ du réacteur sont présentées sur le tableau 1 dans la colonne 2. Le produit est ensuite fractionné successivement dans une colonne de distillation atmosphérique au fond de la quelle on récupère un résidu atmosphérique (RA) puis ce RA est à son tour fractionné dans une colonne de distillation sous vide conduisant à une fraction distillat sous vide (DSV) et un résidu
25 sous vide (RSV). Les rendements et les caractéristiques de ces produits sont présentées sur le tableau 1 respectivement colonnes 3, 5 et 4. Dans la distillation atmosphérique, on récupère du distillat que l'on envoie aux pools carburants après séparation en une fraction essence et une fraction gazole.

30 Le résidu sous vide est ensuite désasphalté dans une unité pilote simulant le procédé SOLVAHL® de désasphaltage. L'unité pilote fonctionne avec un débit de résidu sous vide de 5 l/h, le solvant utilisé est une coupe pentane mise en oeuvre avec un taux de 5/1 en volume par rapport à la charge. On obtient ainsi une coupe huile désasphaltée (DAO) dont le rendement et les caractéristiques sont présentées sur le tableau 1
35 colonne 6 et un asphalte résiduel.

Cette coupe DAO est ensuite remélangée à la coupe DSV issue de l'étape précédente. Le mélange DSV+DAO est ensuite hydrotraité catalytiquement dans une unité pilote. Le catalyseur mis en oeuvre est cette fois le catalyseur HR306C fabriqué par Procatalyse. Le tableau 1 donne les caractéristiques du mélange DSV+DAO (colonne 7) employé et les caractéristiques du produit obtenu à l'issue de l'hydrotraitement (colonne 8).

Les conditions opératoires sont cette fois les suivantes :

VVH=0.5

10 P=80 bar

T=380 °C.

Le mélange de distillat sous vide et d'huile désasphaltée (DAO) provenant de l'unité d'hydrotraitement présente les caractéristiques indiquées dans la colonne 8 du tableau n°1.

Cette charge préchauffée à 149 °C est mise en contact en bas d'un réacteur pilote vertical avec un catalyseur régénéré chaud provenant d'un régénérateur pilote. La température d'entrée dans le réacteur du catalyseur est 740 °C. Le rapport du débit de catalyseur sur le débit de charge est de 6,64. L'apport calorique du catalyseur à 740 °C permet la vaporisation de la charge et la réaction de craquage qui est endothermique. Le temps de séjour moyen du catalyseur dans la zone réactionnelle est d'environ 3 secondes. La pression opératoire est 1,8 bars absolu. La température du catalyseur mesurée à la sortie du réacteur en lit fluidisé entraîné ascendant (riser) est 520 °C. Les hydrocarbures craqués et le catalyseur sont séparés grâce à des cyclones situées dans une zone de désengagement (stripper) où le catalyseur est strippé. Le catalyseur qui a été coké pendant la réaction et strippé dans la zone de désengagement est ensuite envoyé dans le régénérateur. La teneur en coke du solide (delta coke) à l'entrée du régénérateur est de 1%. Ce coke est brûlé par de l'air injecté dans le régénérateur. La combustion très exothermique élève la température du solide de 520 °C à 740 °C. Le catalyseur régénéré et chaud sort du régénérateur et est renvoyé en bas du réacteur.

Les hydrocarbures séparés du catalyseur sortent de la zone de désengagement ; ils sont refroidis par des échangeurs et envoyés dans une colonne de stabilisation qui sépare les gaz et les liquides. Le liquide (C5+) est également échantillonné puis il est

fractionné dans une autre colonne afin de récupérer une fraction essence, une fraction gazole et une fraction fuel lourd ou slurry (360 °C +).

Les tableaux 2 et 3 donnent les rendements en essence et en gazoles et les principales caractéristiques de ces produits obtenus sur l'ensemble du procédé.

Tableau N° 1

Rendements et qualités de la charge et des produits

	1	2	3	4
Coupe	RSV	C5+ ex	RA ex	RSV ex
	Safaniya	HYVAHL	HYVAHL	HYVAHL
Rendement/RSV % masse	100	97	87	68
Densité 15/4	1,030	0,986	1,004	1,022
Soufre, % masse	5,3	2,6	2,9	3,2
Carb. Conradson, % masse	23,8	16	18	22,5
Asphaltènes C7, % masse	13,9	6	7	8,9
Ni+V, ppm	225	63	70	90
	5	6	7	8
Coupe	DSV ex	DAO C5 ex	DSV+DAO	DSV+DAO
	HYVAHL	RSV		ex HDT
Rendement/RSV % masse	19	48	67	57
Densité 15/4	0,945	0,982	0,971	0,921
Soufre, % masse	1,6	2,4	2,2	0,2
Carb. Conradson, % masse	1,3	9	6,8	2
Asphaltènes C7, % masse	< 0,02	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ni+V, ppm	< 1	3	< 3	< 1

Tableau N° 2
Bilan et caractéristiques de l'essence produite

	Essence	Essence	Essence	Essence
	ex HYVAHL	ex HDT	ex FCC	totale
Rendement/RSV % masse	1	1	29	31
Densité 15/4	0,760	0,730	0,746	0,746
Soufre, % masse	0,02	0,004	0,005	0,006
Octane (RON+MON)/2	50	55	86	84

Tableau N° 3
Bilan et caractéristiques du gazole produit

	Gazole	Gazole	Gazole	Gazole
	ex HYVAHL	ex HDT	ex FCC	total
Rendement/RSV % masse	9	6	8	23
Densité 15/4	0,865	0,870	0,948	0,894
Soufre, % masse	0,5	0,015	0,33	0,31
Cétane	41	43	23	35

15

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

1 - Procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures ayant une teneur en carbone Conradson d'au moins 10, une teneur en métaux d'au moins 50 ppm en poids, une teneur en asphaltène au C7 d'au moins 1 % et une teneur en soufre d'au moins 0,5 % caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) on traite la charge hydrocarbonée dans une section de traitement en présence d'hydrogène comprenant au moins un réacteur contenant au moins un catalyseur d'hydrodémétallisation en lit fixe dans des conditions permettant d'obtenir un effluent liquide à teneur réduite en métaux et en carbone Conradson,

b) on envoie au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique,

c) on envoie au moins une partie du résidu atmosphérique obtenu à l'étape b) dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide,

d) au moins une partie du résidu sous vide obtenu à l'étape c) est envoyé dans une section de désasphaltage dans laquelle il est traité dans une section d'extraction à l'aide d'un solvant dans des conditions permettant d'obtenir une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel,

e) au moins une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d) est envoyée dans une section d'hydrotraitement dans laquelle elle est hydrotraitée dans des conditions permettant de réduire en particulier sa teneur en métaux, en soufre et en carbone Conradson et d'obtenir après séparation par distillation atmosphérique une fraction gazeuse, un distillat atmosphérique et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée, et

f) au moins une partie de la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée issue de l'étape e) est envoyée dans une section de craquage catalytique dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction slurry.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel au cours de l'étape a) on utilise au moins deux catalyseurs l'un d'entre eux assurant principalement la démétallisation et l'autre la désulfuration dans des conditions permettant d'obtenir une charge liquide à teneur réduite en métaux, en carbone Conradson et en soufre.

10 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel au cours de l'étape a) le traitement en présence d'hydrogène est effectué sous une pression absolue de 5 à 35 MPa, à une température d'environ 300 à 500°C avec une vitesse spatiale horaire d'environ 0,1 à 5 h⁻¹.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel au moins une partie de la fraction gazole obtenue à l'étape f) de craquage catalytique est recyclée à l'étape a).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le désasphaltage est effectué à une température de 60 à 250°C avec au moins un solvant hydrocarboné ayant de 3 à 7 atomes de carbone.

20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le distillat obtenu par distillation sous vide à l'étape c) est au moins en partie envoyé à l'étape e) d'hydrotraitement.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape e) d'hydrotraitement est effectuée sous une pression absolue d'environ 5 à 25 MPa, à une température d'environ 300 à 500°C avec une vitesse spatiale horaire d'environ 0,1 à 10 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène mélangé à la charge

horaire d'environ 0,1 à 10 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène mélangé à la charge est d'environ 50 à 5000 normaux mètres cube par mètre cube de charge liquide.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape f) de craquage catalytique est effectuée dans des conditions permettant de produire une fraction essence qui est au moins en partie envoyée à un pool carburant, une fraction gazole qui est envoyée au moins en partie à un pool gazole et une fraction slurry qui est au moins en partie envoyée à un pool fuel lourd.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel au moins une partie du résidu sous vide obtenu à l'étape c) est recyclé à l'étape a).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel au moins une partie de la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée obtenue à l'étape e) est envoyée à un pool fuel lourd à très basse teneur en soufre.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel au moins une partie de la fraction gazole et/ou de la fraction essence obtenue à l'étape f) de craquage catalytique est recyclée à l'entrée de cette étape f).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel au moins une partie de la fraction slurry obtenue à l'étape f) de craquage catalytique est recyclée à l'entrée de cette étape f).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d) est recyclée à l'étape a) d'hydrotraitement.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la charge traitée est un résidu sous vide issu de la distillation sous vide d'un résidu

de distillation atmosphérique d'un pétrole brut et le distillat sous vide est au moins en partie envoyé dans l'étape e) d'hydrotraitement.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le distillat ou l'une des fractions de ce distillat obtenu à l'étape c) est au moins en partie envoyé à l'étape f) de craquage catalytique.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel les distillats obtenus à l'étape b) et à l'étape e) sont scindés en une fraction essence et en une fraction gazole qui sont au moins en partie envoyées dans des pools carburants respectifs.

10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le distillat atmosphérique obtenu à l'étape b) est scindé en une fraction essence et en une fraction gazole dont au moins une partie est envoyée à l'étape e) d'hydrotraitement.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le distillat obtenu par distillation atmosphérique à l'étape b) est au moins en partie envoyé à l'étape a) d'hydroconversion.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel le distillat obtenu par distillation sous vide à l'étape c) est au moins en partie envoyé à l'étape a) d'hydroconversion.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la fraction carburant obtenu à l'étape e) est au moins en partie envoyée à l'étape a) d'hydroconversion.