

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 septembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 23 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Alain Billon, Jean-François Le Page et
Jean-Pierre Peries.

⑦3 Titulaire(s) :

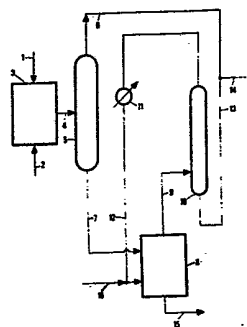
⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de conversion d'une charge d'hydrocarbures de haute viscosité en une fraction d'hydrocarbures moins
visqueuse, plus facilement transportable et plus aisément raffinable.

⑤7 Conversion d'une charge d'hydrocarbures de haute visco-
sité, difficilement transportable, en un mélange d'hydrocarbures
moins visqueux, plus facilement transportable.

La charge d'hydrocarbures 1 et de l'hydrogène 2 passent
dans une zone d'hydroviscoréduction 3 et le produit est distillé
5. Le produit de fond 7 est désasphalté 8 puis mélangé au
produit de tête 6. On recueille le mélange d'hydrocarbures de
viscosité réduite 14.

Application à un pétrole brut de densité supérieure à 0,970,
par exemple un pétrole de Boscan dessalé.



L'invention concerne le traitement d'huiles d'hydrocarbures hautement visqueuses et à forte teneur en métaux, dans le but de convertir ces huiles en un mélange d'hydrocarbures moins visqueux et donc plus aisément transportable. Simultanément l'invention réalise une transformation telle que le mélange d'hydrocarbures obtenu présente une teneur réduite en métaux et en asphaltés et une répartition plus favorable des ses composants. Ceux-ci peuvent être plus aisément soumis aux traitements conventionnels de raffinage.

10 On a déjà proposé de nombreuses techniques de traitement thermique des pétroles bruts de hautes viscosités, dans le but d'obtenir un pétrole plus aisément transportable et convertible en produits de valeur, mais le succès de ces techniques s'est trouvé limité par les spécifications auxquelles doivent satisfaire les produits obtenus. En particulier, la conversion ne doit pas être trop élevée afin d'éviter
15 la formation de quantités excessives d'hydrocarbures légers, plus difficilement transportables ; d'autre part, la qualité des fractions obtenues ne doit pas être altérée mais, bien au contraire, améliorée, de façon à ce qu'elles puissent être, par exemple, utilisées comme
20 charges de raffinage catalytique ; dans ce cas, la teneur en métaux, tels que le vanadium et le nickel, doit être abaissée au maximum, puisque ces métaux sont responsables de la désactivation des catalyseurs de raffinage. De plus, en ce qui concerne la fraction lourde obtenue, un taux de conversion trop élevé est préjudiciable à sa stabilité (telle que définie par la norme U.S. ASTM 1661). Enfin, le coût
25 énergétique de la conversion doit demeurer dans des limites raisonnables.

Parmi les propositions connues à ce jour, on peut mentionner, à titre
30 illustratif, celles des brevets US 3.132.088, 3.193.487, 3.324.028, 3.338.818 et 4.005.006, ainsi que celle du brevet français 2.489.835.

Le procédé de l'invention comprend les étapes suivantes :

a) La charge d'hydrocarbures, renfermant de 10 à 30 % en poids de constituants distillant normalement au-dessous de 375 °C, dont 8 à 25 %
35 en poids distillant normalement ^{entre} 200 et 350 °C, le reste des consti-

tuants distillant normalement au-dessus de 375 °C, est soumise à une hydroviscoréduction telle que la conversion pondérale de la fraction 375 °C⁺ en fraction 375 °C⁻ soit comprise entre 10 et 30 % et, de préférence, entre 15 et 25 %,

5

- b) le produit de l'étape (a) est fractionné par distillation en une fraction distillée, renfermant au moins 90 % en poids des constituants bouillant normalement au-dessous de 375 °C et un résidu de distillation renfermant les autres constituants,

10

- c) le résidu de distillation de l'étape (b) est soumis à un désasphaltage par solvant, ledit solvant étant choisi parmi les hydrocarbures de 4 à 6 atomes de carbone, ledit solvant renfermant de préférence au moins 90 % d'hydrocarbures à 5 et/ou 6 atomes de carbone, de manière à obtenir une fraction asphalténique minimum mais liquide, et une fraction désasphaltée, et

15

- d) on mélange la fraction distillée de l'étape (b) avec la fraction désasphaltée de l'étape (c), de manière à former un mélange brut synthétique aisément transportable, présentant une teneur réduite en métaux et de qualité convenant aux opérations usuelles de raffinage.

20

Comme exemples de charges pouvant être améliorées par le procédé de l'invention, on citera les pétroles bruts, fortement asphalténiques, de densité (d_4^{15}) supérieure à 0,965, de degré API inférieur à 15, de teneur en asphaltènes (déterminée avec le n-heptane) supérieure à 5 % en poids, de teneur en métaux (Ni + V) supérieure à 200 ppm en poids, et de viscosité supérieure à 50 cSt (50 mm²/s) à 100 °C, ainsi que les résidus de ces pétroles bruts, les huiles de schistes ou de sables bitumineux, les asphaltes ou les liquéfiats de charbon répondant aux caractéristiques précitées.

30

L'hydroviscoréduction modérée, telle que définie plus haut, consiste à obtenir une diminution maximale de viscosité de l'effluent, tout en le gardant stable ; en particulier, le résidu de distillation bouillant au-dessus de 375 °C doit être considéré comme stable suivant la

35

norme ASTM D 1661 ; au delà des limites de taux de conversion précises plus haut, ce résidu de distillation ne satisfait pas à ce test de stabilité, et peut devenir, en mélange, incompatible avec les autres fuels de raffinerie. Le choix judicieux des conditions opératoires peut résulter d'une expérimentation systématique de l'homme du métier. Sous cette réserve, la température se situe habituellement entre 420 et 490 °C, de préférence de 440 à 460 °C, la pression étant comprise entre 40 et 200 bars et, de préférence, entre 70 et 110 bars, le temps de séjour étant compris entre 10 secondes et 15 minutes, préférentiellement entre 5 et 10 minutes ; on opère de préférence avec un temps de séjour dans le four d'hydroviscoréduction de l'ordre de 10 secondes à 1 minute, le reste de la réaction étant accompli, le cas échéant, dans une chambre de maturation. La quantité d'hydrogène est utilement de 200 à 3 000 Nm³/m³ de charge liquide et, de préférence, comprise entre 300 et 1 000 Nm³/m³.

La distillation qui constitue l'étape (b) du procédé ne nécessite pas forcément une coupure au niveau de 375 °C ; suivant la composition de la charge, on pourra couper plus haut et/ou plus bas, par exemple dès 350 °C ou au-dessous, ou bien jusqu'à 400 °C ou au-dessus.

La figure jointe illustre le procédé de l'invention : la charge d'hydrocarbures (1), additionnée d'hydrogène (2), traverse le four d'hydroviscoréduction, puis, le cas échéant la chambre de maturation, cet ensemble étant représenté par (3). L'effluent (4) est fractionné dans la colonne de distillation (5). En tête, on sépare, par la ligne (6), la fraction légère distillant avant 350 à 400 °C environ ; en fond on recueille une fraction lourde qui est envoyée par la ligne (7) dans un décanteur-extracteur (8) alimenté en solvant d'extraction recyclé (ligne 12) et en solvant frais (ligne 16). L'extrait est envoyé par la conduite (9) à un système de distillation (10), où le solvant est séparé du résidu et condensé (11), puis recyclé vers l'extracteur (ligne 12). La fraction d'huile désasphaltée (conduite 13) est mélangée à la fraction légère de distillation (ligne 6) pour constituer l'huile aisément transportable (conduite 14). La fraction asphalténique est recueillie par la conduite (15), puis séparée du solvant

qu'elle renferme dans un système d'évaporation non représenté.

Exemple 1 illustrant le procédé de l'invention :

La charge traitée est un pétrole Boscan brut dessalé, dont l'analyse

5 est la suivante :

- densité $d_4^{15} = 0,998$
 - viscosité à 100 °C : 280 cSt (280 mm²/s)
 - degré API : 10,3
 - teneur pondérale en soufre : 5,3 %
 - 10 - teneur pondérale en azote : 5 800 ppm
 - teneur pondérale en métaux (Ni + V) : 1 350 ppm
 - teneur pondérale en asphaltènes (déterminée au n-heptane) : 12,6 %
 - distillation (pourcentages pondéraux) :
- | | | |
|-------------------------|----------|-------|
| C ₅ - 200 °C | = 3,75 | 17,10 |
| 200 - 375 °C | = 13,53 | |
| (dont 200 - 350 °C | = 11,25) | |
| 375 °C ⁺ | = 82,90 | |

15

Ce pétrole (100 parties en poids) est soumis à une hydroviscoréduction dans les conditions suivantes :

- 20 - température : 440 à 460 °C
- pression : 100 bars
- rapport volumique d'H₂ à la charge d'hydrocarbures : 500 Nm³/m³
- temps de séjour total : 8 min dont 1 min dans le four et 7 min dans la chambre de maturation.

25

L'effluent d'hydroviscoréduction est distillé, et l'on recueille les distillats suivants, exprimés en parties pour 100 parties de pétrole brut :

30

- H₂S + NH₃ = 1,53 parties
- C₁ - C₄ = 1,21 parties
- C₅ - 200 °C = 8,40 parties
- 200 - 375 °C = 23,86 parties

soit au total 35,00 parties. On voit donc que la proportion de fraction 375 °C⁻ est passée de 17,10 parties pour le pétrole brut à 35

35 parties à la suite du traitement d'hydroviscoréduction, soit 17,90 parties formées à partir de 82,90 parties de fraction 375 °C⁺, soit

une conversion de 21,6 % de cette dernière fraction.

Le distillat a une teneur nulle en nickel et vanadium.

- le résidu de distillation, qui représente 65 parties en poids, présente une viscosité de 230 cSt à 100 °C ; soumis à la norme de stabilité ASTM D 1661, il satisfait à cette norme (résultat obtenu = 1). Il est désasphalté au n-pentane, en utilisant un rapport volumique de Pentane par rapport à la charge à désasphalter de 3 à 1. On recueille 18 parties en poids d'asphaltes (après évaporation du pentane) et 47 parties en poids d'huile désasphaltée définie ci-après par les coupes de distillation :

375 - 520 °C représentant 27 parties en poids

520 °C⁺ représentant 20 parties en poids

soit 47 parties au total, ayant une teneur en métaux (Ni + V) de 183 ppm en poids.

On mélange l'huile désasphaltée au distillat, et l'on obtient ainsi une huile présentant les caractéristiques suivantes :

- densité : $d_4^{15} = 0,915$
- viscosité à 100 °C = 5,8 cSt (5,8 mm²/s)
- degré API = 23,1
- teneur pondérale en métaux (Ni + V) = 105 ppm
- distillation (en parties pour 100 parties de pétrole brut) :

H₂S + NH₃ = 1,53 parties

C₁ - C₄ = 1,21 parties

C₅ - 200 °C = 8,40 parties

200 - 375 °C = 23,86 parties

375 - 520 °C = 27,00 parties

520 °C⁺ = 20,00 parties

soit au total 82 parties.

Exemple 2 (comparatif)

A titre de comparaison, pour montrer l'utilité de laisser une proportion substantielle de fraction 200 - 375 °C dans la charge d'hydroviscoréduction, on a répété l'exemple ci-dessus en soumettant le pétrole brut (100 parties en poids) à une prédistillation, de façon à séparer la fraction C₅ - 375 °C, représentant 17,1 parties en poids. Seule

la fraction $375\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ (82,90 parties en poids) a été soumise aux opérations décrites dans l'exemple 1 : hydroviscoréduction, distillation et désasphaltage, les conditions expérimentales demeurant inchangées.

- 5 Après mélange du pré-distillat, du distillat (13,81 parties en poids) et de l'huile désasphaltée (47,09 parties en poids, présentant une teneur en métaux (Ni + V) de 282 ppm), on obtient 78 parties en poids d'huile présentant les caractéristiques suivantes :

- densité : $d_4^{15} = 0,940$
- 10 - viscosité à $100\text{ }^{\circ}\text{C} = 6\text{ cSt}$ ($6\text{ mm}^2/\text{s}$)
- degré API = 19
- teneur pondérale en métaux (Ni + V) = 170 ppm
- distillation (en parties pour 100 parties de pétrole brut) :

	$\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$	= 1,17 parties
15	$\text{C}_1 - \text{C}_4$	= 0,94 parties
	$\text{C}_5 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	= 6,91 parties
	$200 - 375\text{ }^{\circ}\text{C}$	= 21,89 parties
	$375 - 520\text{ }^{\circ}\text{C}$	= 24,09 parties
	$520\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$	= 23,00 parties

- 20 soit au total 78 parties.

Les résultats obtenus s'avèrent nettement moins bons (rendement, teneur en fraction $520\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$, teneur en métaux) qu'en opérant suivant l'exemple 1 de l'invention.

25 Exemple 3 (exemple comparatif)

- A titre d'exemple comparatif, pour montrer les inconvénients d'une hydroviscoréduction plus poussée, on soumet 100 parties en poids du pétrole brut Boscan dessalé utilisé dans l'exemple 1 à une hydroviscoréduction telle que le taux de conversion de la fraction $375\text{ }^{\circ}\text{C}^{+}$ en
- 30 fraction $375\text{ }^{\circ}\text{C}^{-}$ soit supérieur à 30 % ; dans ces conditions, on obtient, par distillation de l'effluent, les fractions suivantes :

	$\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$	= 1,70 parties
	$\text{C}_1 - \text{C}_4$	= 2,10 parties
	$\text{C}_5 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	= 12,50 parties
35	$200 - 375\text{ }^{\circ}\text{C}$	= 32,00 parties
	Total	<u>48,30 parties</u>

- soit un taux de conversion de la fraction 375°C^{+} en 375°C^{-} de 37,6 %. Mais l'augmentation de rendement en fraction 375°C^{-} se fait au détriment de l'effluent 375°C^{+} , qui présente une viscosité de 5 000 cSt à 100 °C (à comparer aux viscosités de 3 500 cSt à 100 °C de la même
- 5 fraction du pétrole brut et de 230 cSt à 100 °C de la même fraction obtenue suivant l'exemple 1 de l'invention).

De plus, cette fraction 375°C^{+} ne passe pas le test de stabilité ASTM D 1661 (valeur trouvée : 3).

10

Exemple 4 (exemple comparatif)

- L'intérêt du schéma de traitement présenté dans l'exemple 1 de l'invention apparaît également lorsque l'on compare les résultats obtenus suivant cet exemple à ceux obtenus par un simple désasphaltage du
- 15 même pétrole brut : Quand, pour 100 parties en poids de brut, on procède à un désasphaltage par du n-pentane, en utilisant un rapport volumique de solvant par rapport à la charge de 5, on recueille, après séparation des asphaltènes et évaporation du pentane de la phase
- huile, 75 parties d'huile désasphaltée, présentant les caractéristiques
- 20 suivantes :

densité : d_4^{15} : 0,971 ; viscosité à 100 °C : 425 cSt ($425 \text{ mm}^2/\text{s}$)
teneur en Ni et V : 550 ppm ; °API : 14,2.

- On voit donc que ce traitement conduit à une huile trop visqueuse pour être transportable aisément, et que sa teneur en métaux est trop élevée
- 25 pour qu'elle puisse être utilisée directement comme charge de traitements de raffinage catalytique.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de traitement d'une charge d'hydrocarbures hautement visqueuse dans le but de la convertir en une fraction d'hydrocarbures de plus faible viscosité et plus aisément transportable, caractérisé par les étapes suivantes :
- 5 a) on soumet une charge d'hydrocarbures, qui renferme 10 à 30 % en poids de constituants distillant normalement au-dessous de 375 °C, incluant 8 à 25 % en poids de constituants distillant normalement entre 200 et 350 °C, le complément à 100 % distillant normalement
- 10 au-dessus de 375 °C, à un traitement d'hydroviscoréduction tel que la conversion de la fraction 375 °C⁺ en fraction 375 °C⁻ soit comprise entre 10 et 30 %,
- b) on fractionne le produit de l'étape (a) en une fraction distillée, renfermant au moins 90 % des constituants bouillant normalement au-dessous de 375 °C, et un résidu de distillation,
- 15 c) on soumet le résidu de distillation de l'étape (b) à un désasphaltage par hydrocarbure C₄-C₆, pour former une fraction désasphaltée et une fraction asphalténique, et
- 20 d) on mélange au moins une partie de la fraction distillée de l'étape (b) avec au moins une partie de la fraction désasphaltée de l'étape (c).
- 25
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge d'hydrocarbures présente une densité (d_4^{15}) supérieure à 0,970, une teneur en asphaltènes supérieure à 5 % en poids, une teneur en métaux (Ni + V) supérieure à 200 ppm en poids et une viscosité supérieure à 50 cSt
- 30 (1 cSt = 1 mm²/s) à 100 °C.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel d'hydroviscoréduction est effectuée à 420-490 °C sous 40 à 200 bars, avec un temps de séjour de 10 secondes à 15 minutes et une quantité d'hydrogène de 200
- 35 à 3 000 Nm³/m³ de charge liquide.

- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le taux de conversion de la fraction 375 °C⁺ en fraction 375 °C⁻ est compris entre 15 et 25 %.
- 5 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le traitement d'hydroviscoréduction comprend le passage dans un four d'hydroviscoréduction, d'une durée de 10 secondes à 1 minute, suivi éventuellement du passage dans une chambre de maturation, la durée totale de l'hydroviscoréduction étant de 10 secondes à 15 minutes.

