

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 057 876

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 16 60190

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 10 G 69/04 (2017.01), C 10 G 45/02, 7/00, 11/00,  
C 10 L 1/04

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20.10.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 27.04.18 Bulletin 18/17.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-  
sment public — FR.

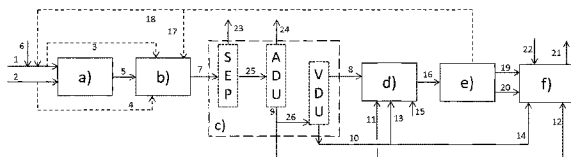
72 Inventeur(s) : WEISS WILFRIED, CHATRON-  
MICHAUD PASCAL et MAJCHER JEROME.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-  
sment public.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 PROCÉDE DE CONVERSION COMPRENANT UN HYDROTRAITEMENT EN LIT FIXE, UNE SEPARATION  
D'UNE FRACTION RESIDU HYDROTRAITEE, UNE ETAPE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE POUR LA  
PRODUCTION DE COMBUSTIBLES MARINS.

57 L'invention concerne un procédé de traitement d'une  
charge hydrocarbonée permettant d'obtenir une fraction hy-  
drocarbonée lourde à basse teneur en soufre, ledit procédé  
comprenant les étapes suivantes: a) une étape optionnelle  
d'hydrodémétallation, b) une étape d'hydrotraitement, c)  
une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) d'hy-  
drotraitement, d) une étape de craquage catalytique sur une  
partie de l'effluent hydrotraité, e) une étape de séparation de  
l'effluent issu de l'étape d) de craquage catalytique, f) une  
étape de mélange de manière à obtenir un fioul utilisable  
comme combustible marin.



FR 3 057 876 - A1



## Contexte de l'invention

La présente invention concerne le raffinage et la conversion des fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autre des impuretés soufrées.

5 Elle concerne plus particulièrement un procédé de conversion de charges lourdes pétrolières de type résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide pour la production de fractions lourdes utilisables comme bases de fiouls, notamment comme bases de fiouls de soute, à basse teneur en sédiments.

10 Le procédé selon l'invention permet également de produire des distillats atmosphériques (naphta, kérosène et diesel), des distillats sous vide et des gaz légers (C1 à C4).

15 Parmi les procédés de conversion de charges lourdes pétrolières de type résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide, le craquage catalytique de résidus est aujourd'hui un procédé clé dans les raffineries modernes pour produire notamment des oléfines et des distillats. Du fait de la teneur en impuretés de certaines charges de type résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide, des unités d'hydrotraitement de résidus sont souvent installées de manière à réduire la teneur en impuretés, notamment le soufre, les métaux et le carbone Conradson (CCR). L'effluent de l'étape d'hydrotraitement est généralement soumis à une étape de séparation permettant d'éliminer les gaz et les distillats atmosphériques. Le résidu  
20 atmosphérique obtenu à l'étape de séparation est envoyé au craquage catalytique.

Le craquage catalytique est également un procédé permettant de traiter des charges plus légères, notamment les distillats sous vide qui peuvent également subir un hydrotraitement ou un hydrocraquage doux en amont de l'étape de craquage catalytique.

25 Le craquage catalytique est connu sous le sigle FCC (abréviation de la terminologie anglo-saxonne "Fluid Catalytic Cracking") et RFCC (abréviation de la terminologie anglo-saxonne "Resid Fluid Catalytic Cracking").

Le FCC et le RFCC sont des procédés de conversion de distillats sous vide et/ou de résidus de distillation qui permettent notamment d'obtenir les produits notamment - des gaz secs et acides (essentiellement : H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>),

- des gaz de pétrole liquéfiés contenant les molécules en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>,

5 - des essences contenant au moins 80% de composés ayant une température d'ébullition comprise entre 30 et 220°C (point de coupe standard), parfois séparées en essence légère connue sous le nom de LCN ("Light Cracked Naphtha") et en essence lourde connue sous le nom de HCN ("Heavy Cracked Naphtha").

10 - un distillat léger connu sous le nom de LCO ("Light Cycle Oil") contenant au moins 80% de composés ayant une température d'ébullition comprise entre 220°C à 360°C

- un distillat lourd connu sous le nom de HCO ("Heavy Cycle Oil") contenant au moins 80% de composés ayant une température d'ébullition comprise  
15 entre 360°C à 440°C

- éventuellement, un résidu ou "slurry" qui est généralement purifié des particules de catalyseur qu'il contient pour obtenir une huile clarifiée ("clarified oil" ou CO) ou une huile décantée ("decanted oil" ou DO). Ce résidu contient au moins 80% de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 440°C.

20 Il arrive également que le terme HCO ou slurry désigne un mélange des coupes «HCO» et «slurry» qui peuvent ne pas être séparées dans le procédé, ce mélange contient alors au moins 80% de composés ayant une température d'ébullition supérieure à 360°C. Dans la suite du texte, le terme Heavy Cycle Oil ou HCO est utilisé pour définir toute coupe issue d'une étape de craquage catalytique (FCC ou  
25 RFCC) et contenant au moins 80% de composés ayant une température d'ébullition supérieure à 360°C. Il est entendu que cette coupe peut subir une étape de séparation des particules de catalyseur. Les exigences de qualité des combustibles marins sont décrites dans la norme ISO 8217. La spécification concernant le soufre s'attache désormais aux émissions de SO<sub>x</sub> (Annexe VI de la convention MARPOL de  
30 l'Organisation Maritime Internationale). Elle se traduit par une recommandation en

- teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% poids en dehors des Zones de Contrôle des Emissions de Soufre (ZCES ou Emissions Control Areas / ECA en anglais) à l'horizon 2020-2025, et inférieure ou égale à 0,1% poids dans les ZCES. Selon l'Annexe VI de la convention MARPOL, un navire pourra donc utiliser un fioul soufré
- 5 dès lors que le navire est équipé d'un système de traitement des fumées permettant de réduire des émissions d'oxydes de soufre. En l'absence de traitement de fumées sur le navire, il est donc nécessaire d'utiliser des combustibles à basse teneur en soufre constitués à partir de bases à basse teneur en soufre, généralement issues au moins en partie de procédé faisant de l'hydrodésulfuration.
- 10 L'ISO8217 décrit également d'autres spécifications qui varient en fonction du grade de combustible et fonction du type de combustibles, la norme distinguant deux familles : les distillats pour la marine (les moins visqueux) et les combustibles résiduels pour la marine.
- Les combustibles utilisés dans le transport maritime peuvent comprendre
- 15 généralement des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des résidus atmosphériques et des résidus sous vide issus de distillation directe ou issus de procédé de raffinage, notamment des procédés d'hydrotraitement et de conversion, ces coupes pouvant être utilisées seules où en mélange en proportions variables de manières à respecter les spécifications de la norme ISO8217.
- 20 Pour les combustibles de type résiduels, la caractéristique reflétant la qualité de la combustion est mesurée par le CCAI (abréviation de la terminologie anglo-saxonne "Calculated Carbon Aromaticity Index"). La corrélation entre le caractère aromatique d'un combustible et le retard à l'allumage est connue de l'homme du métier. La formule permettant de calculer l'indice d'aromaticité, appelé dans la suite de la
- 25 description CCAI est décrite dans la dernière révision de la norme ISO8217. Cette formule fait notamment intervenir la densité et la viscosité du combustible. Pour les grades de combustibles de type « RMG » (tel le grade RMG 380) pour la marine, l'ISO8217 préconise un CCAI maximal de 870.

### **Description de l'invention**

Dans le contexte précédemment décrit, la demanderesse a mis au point un nouveau procédé intégrant une étape de séparation de l'effluent issu d'une étape d'hydrotraitement de résidus de manière à ne pas craquer en totalité la ou les  
5 fraction(s) résiduelle(s) de type résidu sous vide ou résidu atmosphérique hydrotraitée(s) pour les utiliser comme base de fioul, notamment une base de fioul de soute à basse teneur en soufre.

De manière surprenante, il a été mis en évidence que la soumission d'une partie  
10 seulement de la fraction lourde séparée après hydrotraitement à l'étape d) de craquage catalytique et l'envoi du complément à l'étape f) de mélange permettait d'ajuster les caractéristiques du fioul produit, notamment sa teneur en soufre et son CCAI. Plus particulièrement, l'invention montre que le contrôle des flux de fractions résiduelles de type résidu sous vide ou résidu atmosphérique hydrotraités qui n'est  
15 pas ou ne sont pas soumis au craquage catalytique, ainsi que l'étape de mélange avec une partie des coupes issues du craquage catalytique, permet d'optimiser les spécifications du fioul de soute, notamment la teneur en soufre, la viscosité, la densité et le CCAI.

Il y a un avantage économique à ne pas rechercher une qualité supérieure pour  
20 obtenir un grade de fioul particulier, notamment les grades de combustibles marins de type résiduels qui sont moins onéreux que les grades de type distillats. Il est donc nécessaire de s'approcher au plus près des valeurs limites de spécifications dès lors que le coût de production du mélange diminue en maximisant la proportion des bases les moins coûteuses, notamment les fractions résiduelles de type résidu atmosphérique ou résidu sous vide, mais aussi les bases craquées de type LCO ou  
25 HCO issus de FCC ou RFCC.

A l'inverse, il peut également y avoir un intérêt à optimiser les spécifications pour obtenir un produit de qualité supérieure ou particulière qui pourra être davantage valorisé qu'un produit standard. La maîtrise du CCAI nécessite de contrôler dans le fioul résiduel la proportion de coupes aromatiques ayant de mauvaises propriétés de

combustion dans un moteur diesel par rapport aux coupes plus riches en paraffines tels les résidus atmosphériques ou les résidus sous vide, notamment hydrotraités, qui ont de meilleures propriétés de combustion dans un moteur diesel. Le contrôle de ces proportions a également une influence sur le débit et la qualité de la charge de l'étape de craquage catalytique et donc du rendement et de la qualité, notamment de la teneur en soufre, des coupes LCO et HCO pouvant être intégrés dans le fioul. Le taux d'hydrodésulfuration dans l'étape d'hydrotraitement est également une variable d'ajustement possible.

La réduction de la teneur en soufre des combustibles marins nécessite en principe de nouvelles installations dans de nouvelles raffineries ou dans des raffineries existantes. La présente invention peut être une unité neuve, mais elle présente l'avantage de pouvoir réutiliser au moins en partie des unités existantes, notamment d'hydrotraitement et/ou de craquage catalytique. Ainsi, un enchaînement existant d'une unité d'hydrotraitement de résidus et d'une unité de craquage catalytique de résidus pourra être remodelé en modifiant l'étape de séparation de l'effluent de l'unité d'hydrotraitement de résidus. De même, une unité d'hydrotraitement de résidus suivi d'une unité de séparation pourront être installées en amont d'une unité existante de craquage catalytique, notamment une unité de craquage catalytique initialement prévue pour traiter des distillats sous vide, ceci sans remodelage ou avec un remodelage léger.

Un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé couplant conversion et désulfuration de charges lourdes pétrolières pour la production de fiouls à indice d'aromaticité CCAI optimisé et à basse teneur en soufre.

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

### **Résumé de l'invention**

L'invention concerne un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée lourde contenant au moins une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une teneur en métaux d'au moins 10 ppm, une température  
5 initiale d'ébullition d'au moins 340 °C, et une température finale d'ébullition d'au moins 600 °C, le procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape optionnelle d'hydrodémétallation en réacteurs permutables dans laquelle la charge hydrocarbonée est mise en contact avec de l'hydrogène sur un catalyseur d'hydrodémétallation,

10 b) une étape d'hydrotraitement en lit fixe de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrodémétallation lorsque celle-ci est mise en œuvre ou de la charge hydrocarbonée en contact avec de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrotraitement,

c) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) d'hydrotraitement comprenant une séparation gaz—liquide suivie d'une distillation atmosphérique  
15 permettant l'obtention d'au moins une coupe de type résidu atmosphérique, ladite distillation atmosphérique étant éventuellement suivi d'une distillation sous vide permettant l'obtention d'une coupe de type distillat sous vide et d'une coupe de type résidu sous vide,

d) une étape de craquage catalytique d'une partie de la coupe type résidu  
20 atmosphérique issue de l'étape c) et/ou une partie de la coupe résidu sous vide issue de l'étape c), éventuellement en mélange avec au moins une partie de la coupe de type distillat sous vide issue de l'étape c) de séparation,

e) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape d) de craquage catalytique permettant d'obtenir au moins une coupe gazole léger d'intervalle d'ébullition  
25 standard compris entre 220 et 360 °C dite LCO et au moins une coupe lourde de point d'ébullition supérieur à 360 °C dite HCO,

f) une étape de mélange d'une partie de la coupe type résidu atmosphérique issue de l'étape c) et/ou d'une partie de la coupe résidu sous vide issue de l'étape c) de  
30 séparation avec au moins une partie des coupes gazole d'intervalle d'ébullition standard compris entre 220 et 360 °C dite LCO et lourde de point d'ébullition

supérieur à 360°C dite HCO issues de l'étape e) de séparation de manière à obtenir un fioul utilisable comme combustible marin ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% poids et un indice d'aromaticité CCAI calculé selon la norme ISO8217 inférieur à 870.

- 5 L'étape de séparation c) peut comprendre une distillation sous vide après la distillation atmosphérique et au moins une partie du résidu atmosphérique est envoyé dans la distillation sous vide pour produire un distillat sous vide et un résidu sous vide.

10 Selon un mode de réalisation, la coupe distillat sous vide obtenue en sortie de l'étape de séparation c) n'est pas envoyée en totalité vers l'étape d) de craquage catalytique et le procédé permet la production conjointe de fioul et de distillats atmosphériques, distillats sous vide, et gaz légers (C1 à C4).

15 L'étape d'hydrodémétallation a) peut être mise en œuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, sous une pression absolue comprise entre 5 MPa et 35 MPa, avec une vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée VVH comprise dans une gamme allant de 0,1 h<sup>-1</sup> à 5 h<sup>-1</sup> et une quantité d'hydrogène mélangée à la charge comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide.

20 L'étape d'hydrotraitement peut être mise en œuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, et sous une pression absolue comprise entre 5 MPa et 35 MPa, avec une vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, comprise dans une gamme allant de 0,1 h<sup>-1</sup> à 5 h<sup>-1</sup>, avec une quantité d'hydrogène mélangée à la charge comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide.

25 L'étape de craquage catalytique peut être mise en œuvre dans au moins un réacteur fonctionnant en courant ascendant ou descendant contenant un catalyseur de craquage catalytique, opérant avec un rapport catalyseur sur charge compris entre 4 et 15, et avec une température de sortie du ou des réacteur(s) comprise entre 450 et 600°C.

La fraction issue de l'étape de séparation c) envoyée directement comme base de fioul à l'étape de mélange f) peut être constituée uniquement de résidu atmosphérique et représenter entre 40 et 95% en masse du fioul obtenu.

5 La fraction issue de l'étape de séparation c) envoyée directement comme base de fioul à l'étape de mélange f) peut être constituée uniquement de résidu sous vide et représenter entre 40 et 90% en masse du fioul obtenu.

La fraction issue de l'étape de séparation c) envoyée directement comme base de fioul à l'étape de mélange f) peut être constituée de résidu atmosphérique et de résidu sous vide et représenter entre 40 et 95 % en masse du fioul obtenu.

10 On peut ajouter à l'étape f) de mélange au moins une autre base de fioul choisie parmi une coupe kérosène ou une coupe gazole issue de l'étape c) de séparation ou une base fluxante extérieure au procédé choisie parmi un kérosène, un gazole, un distillat sous vide de distillation directe ou issue d'un procédé de conversion.

15 Dans ce cas, la fraction de base fluxante est inférieure à 10% en masse du fioul obtenu, de préférence inférieure à 5% en masse du fioul obtenu.

20 La charge hydrocarbonée peut être choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, des huiles de roche-mère ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange, de préférence la charge hydrocarbonée est choisie parmi les résidus atmosphériques ou les résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus.

25 L'étape b) d'hydrotraitement peut comprendre une première étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes dans laquelle l'effluent de l'étape a), ou la charge et de l'hydrogène en l'absence de l'étape a), sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, et une deuxième étape b2) subséquente d'hydrodésulfuration  
30 (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes dans

laquelle l'effluent de la première étape b1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration.

L'étape b) d'hydrotraitement peut comprendre une première étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes dans laquelle l'effluent de l'étape a), ou la charge et de l'hydrogène en l'absence de l'étape a), sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, une deuxième étape b2) subséquente de transition réalisée dans une ou plusieurs zones de transition en lits fixes dans laquelle l'effluent de la première étape b1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur de transition, et une troisième étape b3) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes, dans lequel l'effluent de la deuxième étape b2) de transition est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration.

Le fioul obtenu peut présenter une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,1% poids.

Le fioul obtenu peut présenter une masse volumique à 15°C inférieure à 991 kg/m<sup>3</sup> et une viscosité à 50°C inférieure à 380 cSt.

### **Liste des figures**

Figure 1 : La figure 1 décrit à titre non limitatif un schéma de mise en œuvre du procédé selon l'invention

### **Description de la figure 1**

La figure 1 décrit un schéma de mise en œuvre de l'invention sans en limiter la portée.

La charge hydrocarbonée (1) et de l'hydrogène (2) sont mis en contact dans une étape optionnelle a) d'hydrodémétallation en réacteurs permutables, dans laquelle l'hydrogène (2) peut être introduit en entrée du premier lit catalytique et entre deux lits de l'étape a).

L'effluent (5) issu de l'étape a) d'hydrodémétallation en réacteurs permutables est envoyé dans une étape d'hydrotraitement en lit fixe b), dans laquelle de l'hydrogène supplémentaire (4) peut être introduit en entrée du premier lit catalytique et entre deux lits de l'étape b).

- 5 En cas d'absence de l'étape a), la charge hydrocarbonée (3) et l'hydrogène (4) sont introduits directement dans l'étape b) d'hydrotraitement.

Une charge supplémentaire, appelée co-charge (6) peut éventuellement être introduite directement en entrée de l'étape a) d'hydrodémétallation et/ou en entrée de l'étape b) d'hydrotraitement via la ligne (3).

- 10 L'effluent (7) issu de l'étape b) d'hydrotraitement en lit fixe est envoyé vers une étape c) de séparation, comprenant un ou plusieurs séparateurs (SEP) fonctionnant à différents niveaux de température et de pression permettant d'obtenir au moins une fraction liquide (25) et une fraction gaz (23).

- 15 La fraction gaz (23) contenant de l'hydrogène, de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré des hydrocarbures légers comprenant 1 à 4 atomes de carbone peut être traitée de manière à récupérer un gaz riche en hydrogène et ainsi le recycler en amont de l'étape d'hydrodémétallation a) et/ou d'hydrotraitement b).

- 20 La fraction liquide (25) est ici soumise à une distillation atmosphérique (ADU) pour obtenir au moins des distillats atmosphériques de type naphta, kérosène et gasoil (24) et une coupe de type résidu atmosphérique (9). La coupe de type résidu atmosphérique (9) peut être envoyée via la ligne (26) à une distillation sous vide (VDU) pour obtenir au moins une coupe (8) de type distillat sous vide et une coupe (10) de type résidu sous vide.

- 25 La fraction (8) de type distillat sous vide est envoyée de manière séparée ou en mélange avec une partie de la coupe (9) de type résidu atmosphérique via la ligne (11), ou en mélange avec une partie de la coupe (10) de type résidu sous vide via la ligne (13) vers une étape d) de craquage catalytique. Une charge complémentaire dite co-charge (15) peut de manière optionnelle être envoyée vers l'étape d).

- 30 Une partie de la coupe (9) de type résidu atmosphérique via la ligne (12) et/ou une partie de la coupe (10) de type résidu sous vide via la ligne (14) n'est ou ne sont pas

soumise(s) à l'étape d) de craquage catalytique et sont envoyées directement à l'étape de mélange f).

L'effluent (16) issu de l'étape d) de craquage catalytique est envoyé dans une étape de séparation e) permettant d'obtenir au moins un distillat léger de type LCO (19) et au moins un distillat lourd de type HCO (20). Une coupe issue de l'étape e) de séparation, de préférence une partie du distillat léger et/ou du distillat lourd, peut être recyclée en entrée de l'étape a) d'hydrodémétallation via la ligne (18) et/ou en entrée de l'étape b) d'hydrotraitement via la ligne (17).

Au moins une partie du distillat léger de type LCO (19) et/ou au moins une partie du distillat lourd de type HCO (20) issus de l'étape e) de séparation, éventuellement complétée par une plusieurs bases fluxantes extérieures au procédé (22) sont mélangées lors d'une étape f) de mélange avec du résidu sous vide (14) et/ou du résidu atmosphérique (12) issu de l'étape c) de séparation, en vue d'obtenir au moins un combustible marin (21).

15

### **Description détaillée de l'invention**

#### **Charges**

La charge traitée dans le procédé selon l'invention est avantageusement une charge hydrocarbonée présentant une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 600°C.

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

30

La charge hydrocarbonée traitée dans le procédé peut contenir entre autre des impuretés soufrées. La teneur en soufre peut être d'au moins 0,1% en poids, de préférence d'au moins 0,5% en poids, préférentiellement d'au moins 1% en poids, plus préférentiellement d'au moins 2% en poids.

- 5 La charge hydrocarbonée traitée dans le procédé peut contenir entre autre des impuretés métalliques, à des teneurs supérieures à 10 ppm, notamment du nickel et du vanadium. La somme des teneurs en nickel et vanadium est généralement d'au moins 10 ppm, de préférence d'au moins 50 ppm.

Ces charges sont de préférence utilisées telles quelles.

- 10 Alternativement, elles peuvent être diluées par une charge complémentaire dite co-charge. Cette co-charge peut être une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées, pouvant être de préférence choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide (FCC ou « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne), une coupe légère (LCO ou « light cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une coupe lourde (HCO ou « heavy cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile décantée, un résidu de FCC, une fraction gazole, notamment une fraction obtenue par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide, ou encore pouvant venir d'un autre procédé de raffinage tel la cokéfaction ou la viscoréduction.
- 15
- 20 Il peut également s'agir une huile déasphaltée (DAO ou Deasphalted Oil selon la terminologie anglo-saxonne).

- La co-charge peut aussi avantageusement être une ou plusieurs coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon ou de la biomasse, des extraits aromatiques, ou toutes autres coupes hydrocarbonées, ou encore des charges non pétrolières
- 25 comme de l'huile de pyrolyse.

Dans le cas où une ou plusieurs charges complémentaires dites co-charges sont introduites dans le procédé, à quelque point du procédé que ce soit, la charge hydrocarbonée lourde selon l'invention représente néanmoins la majorité de la charge entrant dans le procédé selon l'invention, de manière préférée au moins 50%,

de manière très préférée 70%, plus préférentiellement au moins 80%, et encore plus préférentiellement au moins 90% en poids de la charge hydrocarbonée totale traitée par le procédé selon l'invention.

5 Dans certains cas on peut introduire la co-charge en aval du premier lit ou des suivants, par exemple à l'entrée de la section d'hydrodémétallation en lit fixe, ou encore en entrée de la section d'hydrotraitement en lit fixe, ou encore en entrée de la section de craquage catalytique.

10 Le procédé selon l'invention permet l'obtention de produits de conversion, notamment des distillats formés lors de l'étape b) d'hydrotraitement et/ou d) de craquage catalytique, qui peuvent après séparation être envoyés vers un autre procédé de raffinage ou être incorporés dans des pools carburants. Le procédé permet également l'obtention d'une coupe de type résidu atmosphérique et/ou une coupe de type résidu sous vide issus de l'étape c) de séparation, utilisable(s) comme base(s) de fioul à basse teneur en soufre lors de l'étape f) de mélange.

#### 15 **Etape a) optionnelle d'hydrodémétallation en réacteurs de garde permutables**

Au cours de l'étape a) optionnelle d'hydrodémétallation, la charge et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation chargé dans au moins deux réacteurs permutables, dans des conditions d'hydrodémétallation. Cette étape a) optionnelle est préférentiellement mise en œuvre lorsque la charge contient plus de 50 ppm, voire plus de 100 ppm de métaux et/ou lorsque que la charge comprend des impuretés susceptibles d'induire un colmatage trop rapide du lit catalytique, telles des dérivés de fer ou de calcium par exemple. Le but est de réduire la teneur en impuretés et ainsi de protéger de la désactivation et du colmatage l'étape d'hydrotraitement en aval d'où la notion de réacteurs de garde. Ces réacteurs de  
25 gardes d'hydrodémétallation sont mis en œuvre comme des réacteurs permutables (technologie « PRS », pour « Permutable Reactor System » selon la terminologie anglo-saxonne) tel que décrit dans le brevet FR2681871.

Ces réacteurs permutables sont généralement des lits fixes situés en amont de la section d'hydrotraitement en lit fixe et équipés de lignes et de vannes de manières à

être permuté entre eux, c'est-à-dire pour un système à deux réacteurs permutables Ra et Rb, Ra peut être devant Rb et vice versa. Chaque réacteur Ra, Rb peut être mis hors ligne de manière à changer le catalyseur sans arrêter le reste de l'unité. Ce changement de catalyseur (rinçage, déchargement, rechargement, sulfuration puis redémarrage) est généralement permis par une section de conditionnement (ensemble d'équipements en dehors de la boucle principale haute pression). La permutation pour changement de catalyseur intervient lorsque le catalyseur n'est plus suffisamment actif (empoisonnement par les métaux et cokage) et/ou que le colmatage atteint une perte de charge trop importante.

- 5  
10 Selon une variante, il peut y avoir plus de 2 réacteurs permutables dans la section d'hydrodémétallation en réacteurs permutables.

Au cours de l'étape a) d'hydrodémétallation, il se produit des réactions d'hydrodémétallation (couramment appelé HDM), mais aussi des réactions d'hydrodésulfuration (couramment appelé HDS), des réactions d'hydrodézotation (couramment appelé HDN) accompagnées de réactions d'hydrogénation, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodéaromatisation, d'hydroisomérisation, d'hydrodéalkylation, d'hydrocraquage, d'hydrodésasphaltage et de la réduction du carbone Conradson. L'étape a) est dite d'hydrodémétallation du fait qu'elle élimine la majorité des métaux de la charge.

- 15  
20 L'étape a) d'hydrodémétallation en réacteurs permutables selon l'invention peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 350°C et 430°C, et sous une pression absolue comprise entre 5 MPa et 35 MPa, de préférence entre 11 MPa et 26 MPa, de manière préférée entre 14 MPa et 20 MPa. La température est habituellement ajustée en fonction du  
25 niveau souhaité d'hydrodémétallation et de la durée du traitement visée. Le plus souvent, la vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, et qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge divisé par le volume total du catalyseur, peut être comprise dans une gamme allant de 0,1 h<sup>-1</sup> à 5 h<sup>-1</sup>, préférentiellement de 0,15 h<sup>-1</sup> à 3 h<sup>-1</sup>, et plus préférentiellement de 0,2 h<sup>-1</sup> à 2 h<sup>-1</sup>.

La quantité d'hydrogène mélangée à la charge peut être comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide, préférentiellement entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, et plus préférentiellement entre 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. L'étape a) d'hydrodémétallation en réacteurs  
5 permutables peut être effectuée industriellement dans au moins deux réacteurs en lit fixe et préférentiellement à courant descendant de liquide.

Les catalyseurs d'hydrodémétallation utilisés sont de préférence des catalyseurs connus. Il peut s'agir de catalyseurs granulaires comprenant, sur un support, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante.  
10 Ces catalyseurs peuvent avantageusement être des catalyseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII, choisi généralement dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène et/ou du tungstène. On peut employer par exemple un catalyseur comprenant de 0,5% à 10% en poids de nickel, de préférence de 1% à 5% en poids  
15 de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO), et de 1% à 30% en poids de molybdène, de préférence de 3% à 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral. Ce support peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Avantageusement, ce  
20 support peut renfermer d'autres composés dopants, notamment des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présent, sa  
25 concentration est inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. L'alumine utilisée peut être une alumine  $\gamma$  (gamma) ou  $\eta$  (êta). Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII peut être de 5% à 40% en poids, préférentiellement de 5% à 30% en poids, et le rapport  
30 pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur

métal (ou métaux) du groupe VIII est en général compris entre 20 et 1, et le plus souvent entre 10 et 2.

Des catalyseurs utilisables dans l'étape a) d'hydrodémétallation en réacteurs permutables sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 et US 5089463.

### **Etape b) d'hydrotraitement en lit fixe**

L'effluent issu de l'étape a) optionnelle d'hydrodémétallation est introduit, éventuellement avec de l'hydrogène, dans une étape b) d'hydrotraitement en lit fixe pour être mis en contact sur au moins un catalyseur d'hydrotraitement. En l'absence de l'étape a) optionnelle d'hydrodémétallation en réacteurs de garde permutables, la charge et l'hydrogène sont introduits directement dans l'étape b) d'hydrotraitement en lit fixe pour être mis en contact sur au moins un catalyseur d'hydrotraitement Ce ou ces catalyseur(s) d'hydrotraitement sont mis en œuvre dans au moins un réacteur en lit fixe et préférentiellement à courant descendant de liquide.

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

Selon une variante préférée, l'étape b) d'hydrotraitement comprend une première étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes et une deuxième étape b2) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones

d'hydrodésulfuration en lits fixes. Au cours de ladite première étape b1) d'hydrodémétallation, l'effluent de l'étape a), ou la charge et de l'hydrogène en l'absence de l'étape a), sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, dans des conditions d'hydrodémétallation connues de l'homme du métier, notamment telles que décrites à l'étape a), puis au cours de ladite deuxième étape b2) d'hydrodésulfuration, l'effluent de la première étape b1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration, dans des conditions d'hydrodésulfuration. Ce procédé, connu sous le nom de HYVAHL-F<sup>TM</sup>, est par exemple décrit dans le brevet US 5417846.

L'homme du métier comprend aisément que, dans l'étape b1) d'hydrodémétallation, on effectue des réactions d'hydrodémétallation, mais parallèlement aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration et d'hydrocraquage. De même, dans l'étape b2) d'hydrodésulfuration, on effectue des réactions d'hydrodésulfuration, mais parallèlement aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement et notamment d'hydrodémétallation et d'hydrocraquage.

L'homme du métier définit parfois une zone de transition dans laquelle se produisent tous les types de réaction d'hydrotraitement. Selon une autre variante, l'étape b) d'hydrotraitement comprend une première étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes, une deuxième étape b2) subséquente de transition réalisée dans une ou plusieurs zones de transition en lits fixes, et une troisième étape b3) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes. Au cours de ladite première étape b1) d'hydrodémétallation, l'effluent de l'étape a), ou la charge et de l'hydrogène en l'absence de l'étape a), sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, dans des conditions d'hydrodémétallation, puis au cours de ladite deuxième étape b2) de transition, l'effluent de la première étape b1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur de transition, dans des conditions de transition, puis au cours de ladite troisième étape b3) d'hydrodésulfuration, l'effluent de la deuxième étape b2) de transition est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration, dans des conditions d'hydrodésulfuration.

L'étape b1) d'hydrodémétallation selon les variantes ci-dessus est particulièrement nécessaire en cas d'absence de l'étape a) d'hydrodémétallation en réacteurs de garde permutables de manière à traiter les impuretés et protéger les catalyseurs en aval. La nécessité d'une étape b1) d'hydrodémétallation selon les variantes ci-dessus en plus de l'étape a) d'hydrodémétallation en réacteurs de garde permutables se justifie également lorsque l'hydrodémétallation effectuée lors de l'étape a) n'est pas suffisante pour protéger les catalyseurs de l'étape b), notamment les catalyseurs d'hydrodésulfuration.

L'étape b) d'hydrotraitement selon l'invention est mise en œuvre dans des conditions d'hydrotraitement. Elle peut avantageusement être mise en œuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 350°C et 430°C et sous une pression absolue comprise entre 5 MPa et 35 MPa, de préférence entre 11 MPa et 26 MPa, de manière préférée entre 14 MPa et 20 MPa. La température est habituellement ajustée par l'homme du métier en fonction du niveau souhaité d'hydrotraitement et de la nature (hydrodémétallation, hydrodésulfuration...) et durée du traitement visée. Le plus souvent, la vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, et qui se définit comme étant le débit volumétrique de la charge divisé par le volume total du catalyseur, peut être comprise dans une gamme allant de 0,1 h<sup>-1</sup> à 5 h<sup>-1</sup>, préférentiellement de 0,1 h<sup>-1</sup> à 2 h<sup>-1</sup>, et plus préférentiellement de 0,1 h<sup>-1</sup> à 1 h<sup>-1</sup>. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge peut être comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide, préférentiellement entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, et plus préférentiellement entre 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. L'étape b) d'hydrotraitement peut être effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés sont de préférence des catalyseurs connus. Il peut s'agir de catalyseurs granulaires comprenant, sur un support, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Ces catalyseurs peuvent avantageusement être des catalyseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII, choisi généralement dans le groupe constitué par le

nickel et le cobalt, et/ou au moins un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène et/ou du tungstène. On peut employer par exemple un catalyseur comprenant de 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 3% à 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral. Ce support peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.

Avantageusement, ce support peut renfermer d'autres composés dopants, notamment des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. L'alumine utilisée peut être une alumine  $\gamma$  (gamma) ou  $\eta$  (êta). Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII peut être de 3% à 40% en poids et en général de 5% à 30% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général compris entre 20 et 1, et le plus souvent entre 10 et 2.

Dans le cas d'une étape d'hydrotraitement incluant une étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) puis une étape b2) d'hydrodésulfuration (HDS), on utilise de préférence des catalyseurs spécifiques et des conditions opératoires d'hydrotraitement adaptés à chaque étape. Des catalyseurs utilisables dans l'étape b1) d'hydrodémétallation sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 et US 5089463. Des catalyseurs utilisables dans l'étape b2) d'hydrodésulfuration sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976. On peut également utiliser un catalyseur mixte aussi appelé catalyseur de transition, actif en hydrodémétallation et en

hydrodésulfuration, à la fois pour la section d'hydrodémétallation b1) et pour la section d'hydrodésulfuration b2) tel que décrit dans le document de brevet FR 2940143.

Dans le cas d'une étape d'hydrotraitement incluant une étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) puis une étape b2) de transition, puis une étape b3) d'hydrodésulfuration (HDS), on utilise de préférence des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape et/ou des conditions opératoires d'hydrotraitement spécifiques adaptées à chaque étape. Des catalyseurs utilisables dans l'étape b1) d'hydrodémétallation sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 et US 5089463. Des catalyseurs utilisables dans l'étape b2) de transition, actifs en hydrodémétallation et en hydrodésulfuration sont par exemple décrits dans le document de brevet FR 2940143. Des catalyseurs utilisables dans l'étape b3) d'hydrodésulfuration sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976. On peut également utiliser un catalyseur de transition tel que décrit dans le document de brevet FR 2940143 pour les sections b1), b2) et b3).

### **Étape c) de séparation de l'effluent d'hydrotraitement**

Le procédé selon l'invention comprend une étape c) de séparation permettant l'obtention d'au moins une fraction gazeuse et au moins une coupe de type résidu atmosphérique, ainsi qu'éventuellement au moins une coupe de type distillat sous vide et au moins une coupe de type résidu sous vide.

L'effluent obtenu à l'issue de l'étape b) d'hydrotraitement comprend une fraction liquide d'hydrocarbures et une fraction gazeuse. Cet effluent est avantageusement séparé dans au moins un ballon séparateur en au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide lourde. Cet effluent peut être séparé à l'aide des dispositifs de séparation bien connus de l'homme du métier, notamment à l'aide d'un ou plusieurs ballons séparateurs pouvant opérer à différentes pressions et températures, éventuellement associés à un moyen de stripage à la vapeur ou à l'hydrogène et à une ou plusieurs colonnes de distillation. Ces séparateurs peuvent

par exemple être des séparateurs haute pression haute température (HPHT) et/ou des séparateurs haute pression basse température (HPBT).

La fraction gazeuse contient des gaz, notamment H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, et des hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Après un éventuel refroidissement, cette fraction gazeuse est de préférence traitée dans un moyen de purification d'hydrogène de façon à récupérer l'hydrogène non consommé lors des réactions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Le moyen de purification d'hydrogène peut être un lavage aux amines, une membrane, un système de type PSA, ou plusieurs de ces moyens disposés en série. L'hydrogène purifié peut alors avantageusement être recyclé dans le procédé selon l'invention, après une éventuelle recompression. L'hydrogène peut être introduit en entrée de l'étape a) d'hydrodémétallation et/ou à différents endroits au cours de l'étape b) d'hydrotraitement.

L'étape c) de séparation comprend également une distillation atmosphérique éventuellement suivie d'une distillation sous vide.

Dans un premier mode de réalisation, l'étape de séparation c) comprend en plus de la simple séparation gaz-liquide au moins une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique et au moins une fraction résidu atmosphérique. La ou les fraction(s) distillat(s) atmosphérique(s) peut(peuvent) contenir des bases carburants (naphta, kérosène et/ou diesel) valorisables commercialement, par exemple en raffinerie pour la production de carburants automobile et d'aviation. Les fractions de type kérosène et/ou diesel peuvent aussi être utilisées comme bases dans un pool de type distillat pour la marine ou comme fluxants dans un pool fioul ou fioul de soute de type résiduel (selon l'ISO8217) comme par exemple lors de l'étape f) de mélange.

Dans un deuxième mode de réalisation, l'étape de séparation c) du procédé selon l'invention comprend également au moins une distillation sous vide dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation et/ou la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est (sont), en

partie ou en totalité, fractionnée(s) par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide.

De manière très préférée, l'étape d) de séparation comprend tout d'abord une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique et au moins une fraction résidu atmosphérique, puis une distillation sous vide dans laquelle une partie ou la totalité de la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est fractionnée par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide. La fraction distillat sous vide contient typiquement des fractions de type gazole sous vide. La fraction distillat sous vide peut en partie être valorisée comme combustible marin de type distillat (selon l'ISO8217) à très basse teneur en soufre ou bien être incorporée dans un pool fioul de soute de type résiduel (selon l'ISO8217), par exemple lors de l'étape f) de mélange. La fraction distillat sous vide est envoyée en partie et de préférence en totalité dans l'étape d) de craquage catalytique.

Une partie de la fraction lourde constituée de la fraction résidu atmosphérique et/ou de la fraction résidu sous vide est envoyée dans l'étape d) de craquage catalytique. Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique et/ou la fraction résidu sous vide peut (peuvent) être utilisée(s) comme fioul ou comme base de fioul, éventuellement comme base de fioul de soute à basse teneur en soufre lors de l'étape de mélange f).

Selon un mode très préféré, l'étape c) de séparation est mise en œuvre dans des conditions particulières permettant une optimisation du CCAI par un routage des fractions résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide vers l'étape d) de craquage catalytique et/ou l'étape e) de mélange.

Ainsi, en l'absence de distillation sous vide, ce routage doit permettre que la fraction résidu atmosphérique hydrotraitée sortant de la distillation atmosphérique et allant directement à l'étape f) de mélange représente entre 40 et 95% en masse, de préférence entre 45 et 90% en masse du fioul constitué dans l'étape f) de mélange.

Le complément de résidu atmosphérique n'allant pas à l'étape f) de mélange est envoyé à l'étape d) de craquage catalytique.

De manière analogue, dans un schéma comportant une distillation sous vide et où il n'y a pas de routage de fraction résidu atmosphérique hydrotraitée vers l'étape f) de mélange à la sortie de la distillation atmosphérique, ce routage doit permettre que la fraction résidu sous vide hydrotraitée allant directement à l'étape f) de mélange représente entre 40 et 90%, de préférence entre 50 et 85% en masse du fioul constitué dans l'étape f) de mélange. Le complément de résidu sous vide n'allant pas à l'étape f) de mélange est envoyé à l'étape d) de craquage catalytique en mélange avec au moins une partie et de préférence la totalité du distillat sous vide issu de la distillation sous vide.

Dans un schéma comprenant une distillation sous vide et permettant le routage simultané d'une fraction résidu atmosphérique et d'une fraction résidu sous vide vers l'étape f) de mélange, la somme des fractions résidu atmosphérique et résidu sous vide doit représenter entre 40 et 95%, de préférence entre 45 et 85% en masse du fioul constitué à l'étape f) de mélange.

#### **Etape d) de craquage catalytique**

Conformément à l'invention, à l'issue de l'étape c) de séparation, une partie de la coupe type résidu atmosphérique et/ou une partie de la coupe résidu sous vide en mélange avec au moins une partie de la coupe de type distillat sous vide éventuellement obtenue à l'étape c) est (sont) envoyée(s) dans l'étape d) de craquage catalytique dans au moins un réacteur fonctionnant en courant ascendant ou descendant contenant un catalyseur de craquage catalytique, opérant avec un rapport catalyseur sur charge compris entre 4 et 15, préférentiellement entre 6 et 12 et avec une température de sortie du ou des réacteur(s) comprise entre 450 et 600°C, préférentiellement entre 480 et 580°C.

De manière optionnelle, une co-charge peut être injectée en amont de la section d) de craquage catalytique.

Dans une unité de craquage catalytique, le bilan thermique est assuré par la combustion du coke déposé sur le catalyseur pendant l'étape de réaction. Cette combustion a lieu dans la zone de régénération par injection d'air via un compresseur dénommé compresseur principal d'air (en abrégé MAB, abréviation de la terminologie anglo-saxonne de "main air blower").

Typiquement, le catalyseur entre dans la zone de régénération avec une teneur en coke (définie comme la masse de coke sur la masse de catalyseur) comprise entre 0,5 % et 1%, et ressort de ladite zone avec une teneur en coke inférieure à 0,01%. Lors de cette étape, des fumées de combustion sont générées et sortent de la zone de régénération à des températures comprises entre 640°C et 800°C. Ces fumées vont ensuite, en fonction des configurations de l'unité, subir un certains nombres de post traitements. La zone de régénération peut être réalisée dans deux régénérateurs différents comme dans le procédé R2R™ commercialisé par Axens.

La teneur en carbone Conradson de la charge (noté CCR en abrégé et défini par exemple par la norme ASTM D 482) fournit une évaluation de la production de coke au cours du craquage catalytique. En fonction de la teneur en carbone Conradson de la charge, le rendement en coke nécessite un dimensionnement spécifique de l'unité pour satisfaire le bilan thermique.

Ainsi, lorsque la charge présente un CCR conduisant à une teneur en coke supérieure à celle requise pour assurer le bilan thermique, l'excédent de chaleur doit être évacuée. Ceci peut se faire par exemple, et de manière non exhaustive, par l'installation d'un « catcooler », bien connu de l'homme du métier, qui constitue un refroidissement externe d'une section du catalyseur du régénérateur par échange avec de l'eau, conduisant ainsi à la production de vapeur haute pression.

Le catalyseur du réacteur de craquage catalytique est typiquement constitué de particules de diamètre moyen généralement compris entre 40 et 140 micromètres, et le plus souvent compris entre 50 et 120 micromètres.

Le catalyseur de craquage catalytique contient au moins une matrice appropriée telle que l'alumine, la silice ou la silice-alumine avec présence ou non d'une zéolithe de type Y dispersée dans cette matrice.

Le catalyseur peut comprendre en outre au moins une zéolithe présentant une sélectivité de forme de l'un des types structuraux suivants : MEL (par exemple ZSM-11), MFI (par exemple ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (par exemple SAPO-34), MFS, MWW. Il peut également comprendre l'une des zéolithes suivantes : NU-85, 5 NU-86, NU-88 et IM-5, qui présentent également une sélectivité de forme.

L'avantage de ces zéolithes présentant une sélectivité de forme est l'obtention d'une meilleure sélectivité propylène / isobutène, c'est à dire un rapport propylène / isobutène plus élevé dans les effluents de craquage.

La proportion de zéolithe présentant une sélectivité de forme par rapport à la quantité 10 totale de zéolithe peut varier en fonction des charges utilisées et de la structure des produits recherchés. Souvent, on utilise de 0,1% à 60 %, préférentiellement de 0,1% à 40 %, et en particulier de 0,1% à 30 % poids de zéolithe présentant une sélectivité de forme.

La ou les zéolithes peuvent être dispersées dans une matrice à base de silice, 15 d'alumine ou de silice alumine, la proportion de zéolithe (toutes zéolithes confondues) par rapport au poids du catalyseur étant souvent comprise entre 0,7% et 80% poids, de préférence entre 1% et 50% poids, et de manière encore préférée entre 5% et 40 % poids.

Dans le cas où plusieurs zéolithes sont utilisées, elles peuvent être incorporées dans 20 une seule matrice ou dans plusieurs matrices différentes. La teneur en zéolithe présentant une sélectivité de forme dans l'inventaire total est inférieure à 30% poids.

Le catalyseur utilisé dans le réacteur de craquage catalytique peut être constitué d'une zéolithe de type Y ultra stable dispersée dans une matrice d'alumine, de silice, ou de silice alumine, à laquelle on ajoute un additif à base de zéolithe ZSM5, la 25 quantité en cristaux de ZSM5 dans l'inventaire total étant inférieure à 30% poids.

Ladite étape de craquage catalytique peut aussi bien être conduite avec un réacteur fonctionnant en courant ascendant (appelé "riser" dans la terminologie anglosaxonne), que dans des unités utilisant un réacteur fonctionnant à courant descendant (appelé "downer" dans la terminologie anglosaxonne).

30 hydrocarbonées et du caractère instable de cette dernière avec la température.

Le procédé de craquage catalytique permet de convertir des charges hydrocarbonées lourdes en des fractions hydrocarbonées plus légères allant des gaz secs à un résidu de conversion. On peut distinguer parmi les effluents les coupes suivantes qui sont définies classiquement en fonction de leur composition ou de leur

5 température d'ébullition (points de coupe standards donnés à titre indicatif) :

- des gaz secs et acides (essentiellement : H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>),
- des gaz de pétrole liquéfiés contenant les molécules en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>,
- des essences contenant au moins 80% de composés ayant une

température d'ébullition comprise entre 30 et 220°C (point de coupe standard),

10 parfois séparées en essence légère connue sous le nom de LCN ("Light Cracked Naphtha") et en essence lourde connue sous le nom de HCN ("Heavy Cracked Naphtha").

- un distillat léger connu sous le nom de LCO ("Light Cycle Oil") contenant au moins 80% de composés ayant une température d'ébullition comprise

15 entre 220°C à 360°C

- un distillat lourd parfois connu sous le nom de HCO ("heavy Cycle Oil") contenant au moins 80% de composés ayant une température d'ébullition comprise

entre 360°C à 440°C

- éventuellement, un résidu ou "slurry" qui est généralement purifié des

20 particules de catalyseur qu'il contient pour obtenir une huile clarifiée ("clarified oil" ou CO) ou une huile décantée ("decanted oil" ou DO). Ce résidu contient au moins 80% de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 440°C.

Le terme Heavy Cycle Oil ou HCO est ici utilisé pour définir toute coupe lourde issue de l'étape de d) craquage catalytique (FCC ou RFCC) et contenant au moins 80%

25 de composés ayant une température d'ébullition supérieure à 360°C. Il est entendu que cette coupe peut subir une étape de séparation des particules de catalyseur.

### **Étape e) de séparation de l'effluent de craquage catalytique**

L'unité de séparation des effluents du réacteur de craquage catalytique comporte généralement une séparation primaire des effluents, une section de compression et

de fractionnement des gaz ainsi que des distillations pour le fractionnement des différentes coupes liquides. Ce type d'unité de fractionnement est bien connu de l'homme du métier.

L'étape e) de séparation de l'effluent issu de l'étape d) de craquage catalytique permet d'obtenir au moins une coupe gazole d'intervalle d'ébullition standard compris entre 220 et 360°C (LCO) et au moins une coupe lourde de point d'ébullition supérieur à 360°C (HCO). Ces coupes peuvent être incorporés dans des pools combustibles. Au moins une partie des coupes LCO et/ou HCO est incorporée dans un pool fioul, notamment un pool fioul de soute de type résiduel, réalisé lors de l'étape f) de mélange. De manière optionnelle, une partie des coupes LCO et/ou HCO peuvent être recyclées en amont de l'étape a) d'hydrodémétallation et/ou b) d'hydrotraitement.

### **Etape f) de mélange**

Une étape f) de mélange est réalisée à partir d'une fraction directement issue de l'étape c) de séparation constituée d'une partie de la coupe type résidu atmosphérique issue de l'étape c) et/ou d'une partie de la coupe résidu sous vide et à partir d'une autre fraction comprenant au moins une partie des coupes LCO et/ou HCO issues de l'étape e) de séparation de manière à obtenir un fioul, notamment un fioul de soute de type résiduel.

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

D'autres bases de fioul issues du procédé (une coupe kérosène ou une coupe gazole issue de l'étape c) de séparation par exemple) ou des bases fluxantes extérieures au procédé (un kérosène, un gazole, un distillat sous vide de distillation directe ou issue d'un procédé de conversion) peuvent éventuellement être incorporées dans le fioul. Selon l'invention, le contrôle des flux permet avantageusement de limiter l'apport de bases fluxantes coûteuses. L'utilisation de bases fluxantes d'origine extérieure au procédé lors de l'étape f) de mélange

représente généralement moins de 10% en poids du fioul, de préférence moins de 5% en poids du fioul. Selon un mode très préféré, l'utilisation de coupes d'origine extérieure au procédé est nulle.

La présente invention vise à optimiser les caractéristiques du fioul en contrôlant les propriétés et les flux des différentes bases. Le contrôle des propriétés est notamment permis par les conditions opératoires des différentes sections. Le contrôle des flux est notamment permis par les conditions opératoires via les rendements mais aussi par les étapes de séparation puis in fine par l'étape de mélange. Cette optimisation passe notamment par l'incorporation lors de l'étape f) de mélange d'une partie du résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide issue de l'étape c) de séparation. Ces coupes ayant été obtenues après hydrotraitement, leur teneur en soufre est basse et elle contiennent des molécules saturées qui donneront de bonnes propriétés de combustion ce qui compensera l'ajout de coupes aromatiques LCO et/ou HCO. Les coupes LCO et/ou HCO n'ont pas de bonnes propriétés de combustion, mais elles sont peu visqueuses, elles sont donc largement utilisées pour leurs propriétés fluxantes de manière à réduire la viscosité du mélange. La quantité de LCO et HCO disponibles dépend notamment de la quantité de la charge de l'étape de craquage catalytique et donc indirectement des quantités de résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide qui ne sont pas soumis au craquage catalytique et envoyés directement à l'étape f) de mélange, ceci étant permis par des configurations particulières de l'étape c) de séparation définies précédemment.

Selon un mode très préféré, l'étape c) de séparation est mise en œuvre dans des conditions particulières permettant une optimisation de l'indice d'aromaticité CCAI par un routage des fractions résidu atmosphérique et/ou résidu sous vide vers l'étape d) de craquage catalytique et/ou l'étape e) de mélange.

La valeur du CCAI est calculée selon la norme ISO 8217 en utilisant l'équation :

$$CCAI = \rho_{15} - 81 - 141 \cdot \lg[\lg(v + 0,85)] - 483 \cdot \lg \frac{T + 273}{323} \quad (F.1)$$

Où

5 T est la température, exprimée en degrés Celsius, à laquelle la viscosité cinématique est déterminée ;

v est la viscosité cinématique à la température T, exprimée en millimètres carrés par seconde ;

$\rho_{15}$  est la masse volumique à 15°C, exprimée en kilogrammes par mètre cube ;

$\lg$  est le logarithme décimal.

10 Ainsi, en l'absence de distillation sous vide, ce routage doit permettre que la fraction résidu atmosphérique hydrotraitée allant directement à l'étape f) de mélange représente entre 40 et 95% en masse, de préférence entre 45 et 90% en masse du fioul constitué dans l'étape f) de mélange. Le complément de résidu atmosphérique n'allant pas à l'étape f) de mélange est envoyé à l'étape d) de craquage catalytique.

15 De manière analogue, dans un schéma comportant une distillation sous vide et où il n'y a pas de routage de fraction résidu atmosphérique hydrotraitée vers l'étape f) de mélange, ce routage doit permettre que la fraction résidu sous vide hydrotraitée allant directement à l'étape f) de mélange représente entre 40 et 90%, de préférence entre 50 et 85% en masse du fioul constitué dans l'étape f) de mélange. Le  
20 complément de résidu sous vide n'allant pas à l'étape f) de mélange est envoyé à l'étape d) de craquage catalytique en mélange avec au moins une partie et de préférence la totalité du distillat sous vide issue de l'étape b) d'hydrotraitement.

Ce complément de résidu sous vide allant à l'étape d) de craquage catalytique peut également ne pas être obtenu par distillation sous vide, mais faire partie d'une fraction résidu atmosphérique allant directement à l'étape d) de craquage catalytique.

5 Dans un schéma comprenant une distillation sous vide et permettant le routage simultané d'une fraction résidu atmosphérique et d'une fraction résidu sous vide vers l'étape f) de mélange, la somme des fractions résidu atmosphérique et résidu sous vide doit représenter entre 40 et 95%, de préférence entre 45 et 85% en masse du fioul constitué à l'étape f) de mélange.

## 10 EXEMPLES

Un résidu atmosphérique de type Arabian Medium (cf. tableau 1) est soumis à une étape d'hydrotraitement de résidus (cf. tableau 2).

Tableau 1 : caractéristiques de la charge RA Arabian Medium

Masse volumique à 15°C (g/mL)	0,98
Teneur en Ni+V (ppm)	68
Soufre (% poids)	3,86
Carbone Conradson (% poids)	11

## 15 Tableau 2 : condition opératoires de l'étape d'hydrotraitement de résidus

Catalyseur d'HDM	CoMoNi sur alumine
Catalyseur de transition	CoMoNi sur alumine
Catalyseur d'HDS	CoMoNi sur alumine
Vitesse spatiale catalytique (h <sup>-1</sup> )	0,2
Température moyenne pondérée début de cycle (°C)	370
Pression partielle d'hydrogène (MPa)	15
consommation H2 (% poids / charge)	1,65

Ces conditions permettent d'atteindre une hydrodésulfuration de la charge d'environ 93% (HDS).

L'effluent de l'étape d'hydrotraitement est analysé de manière à déterminer les rendements des différents produits et différentes coupes (tableau 3).

5 Tableau 3 : rendements de l'étape d'hydrotraitement

Produit	Rendement (% poids / charge)
H <sub>2</sub> S	3,83
NH <sub>3</sub>	0,19
C1	0,21
C2	0,19
C3	0,21
C4	0,19
Distillats atmosphériques (PI-350 °C)	10,61
Distillat sous vide (350-520 °C)	40,51
Résidu sous vide (520 °C+)	45,71
Résidu atmosphérique (350 °C+)	86,22

Pour la suite de l'exemple, on se réfèrera à la figure 1 décrite précédemment dont la numérotation est utilisée pour repérer les flux et présenter les différents bilans matières.

- 10 L'effluent de l'étape d'hydrotraitement (7) est soumis à une étape de séparation c) selon différentes variantes. L'effluent (7) est envoyé dans plusieurs séparateurs (SEP) fonctionnant à différents niveaux de pression et température et permettant de séparer la fraction gaz (23) contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures légers et la fraction liquide (25). Cette fraction liquide (25) est soumise à une distillation
- 15 atmosphérique (ADU) pour récupérer les distillats atmosphériques DA (24) et une coupe de type résidu atmosphérique RA (9). En fonction des variantes, la coupe

résidu atmosphérique peut aller vers le craquage catalytique d) via la ligne (11) et/ou vers l'étape de mélange f) via la ligne (12) et/ou vers une distillation sous vide (VDU) via la ligne (26). En cas de mise en œuvre de la distillation sous vide (VDU), on obtient une coupe distillat sous vide DSV (8) allant vers le craquage catalytique d) et  
5 une coupe de type résidu sous vide RSV (10) allant vers le craquage catalytique d) via la ligne (13) et/ou l'étape de mélange f) via la ligne (14).

Une étape e) de séparation permet de séparer l'effluent 16) de l'étape de craquage catalytique d) en différents produits (non représentés notamment GPL et essence) et en huile de coupe légère LCO et huile de coupe lourde HCO. La part de LCO allant  
10 au mélange (19) et la part de HCO allant au mélange (20) sont représentés mais il peut également y avoir des excédents de ces coupes non représentés.

L'étape de mélange permet d'obtenir un fioul FO (21) ayant une viscosité cible de 380 cSt à 50°C par mélange d'au moins une coupe résidu atmosphérique RA (12) et/ou une coupe résidu sous vide RSV (14) avec une coupe LCO (19) et/ou une  
15 coupe HCO (20) et/ou une base fluxante extérieure EXT au procédé (22) qui dans ces exemples est un distillat marin MGO (« Marine Gas Oil ») ayant une viscosité de 2,6 cSt à 40°C, une masse volumique de 850 Kg/m<sup>3</sup> et une teneur en soufre de 0,096% en masse. Les flux exprimés en % poids par rapport à la charge (flux de charge = 100) du procédé (en entrée d'hydrotraitement) sont présentés pour les  
20 différentes cas (cf. Tableau 4).

Tableau 4 : flux de matière selon les différents cas (% poids / charge)

flux→	9	26	11	12	8	10	13	14	19	20	22	21
Cas↓	RA	RA→ VDU	RA → d)	RA → f)	DSV → d)	RSV	RSV →d)	RSV →f)	LCO →f)	HCO →f)	EXT →f)	FO
A	86,22	86,22	0	0	40,51	45,71	0	45,71	5,10	0,68	2,67	54,17
B	86,22	46,86	39,36	0	22,02	24,84	0	24,84	3,24	6,19	0	34,27
B'	86,22	86,22	0	0	40,51	45,71	20,87	24,84	3,24	6,19	0	34,27
C	86,22	23,74	62,48		11,15	12,58	0	12,58	0,52	9,64	0	22,74
C'	86,22	23,74	62,48		11,15	12,58	0	12,58	0,52	9,64	0,78	23,52
D	86,22	0	86,22	0	0	0	0	0	11,91	4,72	0	16,62
D'	86,22	0	86,22	0	0	0	0	0	11,91	4,72	3,76	20,38
D''	86,22	0	86,22	0	0	0	0	0	11,91	4,72	15,6	32,22
E	86,22	0	43,11	43,11	0	0	0	0	5,95	2,36	0	51,42
E'	86,22	0	43,11	43,11	0	0	0	0	5,95	2,36	3,05	54,47
F	86,22	0	56,41	29,81	0	0	0	0	6,01	3,08	0	38,90
G	86,22	0	69,66	16,56	0	0	0	0	2,97	3,81	0	23,35
H	86,22	0	77,94	8,28	0	0	0	0	1,08	4,26	0	13,62
I	86,22	0	81,25	4,97	0	0	0	0	0,32	4,44	0	9,74
I'	86,2	0	81,25	4,97	0	0	0	0	0,32	4,44	1,33	11,06

Dans le cas B', la totalité du flux de résidu atmosphérique est envoyée à la distillation sous vide et distillé sous vide. Un flux de distillat sous vide (8) et un flux de résidu sous vide (13) sont envoyés au craquage catalytique. Ces deux flux auraient donc pu rester combinés sous forme de résidu atmosphérique, on retombe alors dans le cas B.

B et B' sont donc équivalents en terme de bilans matière en sortie d'unité même si les schémas de l'étape de séparation sont différents. De manière analogue, il existe des variantes de configuration de l'étape e) de séparation à tous les cas présentés.

A partir des flux du tableau 4, il est possible de déterminer la composition des fiouls (21), c'est-à-dire la teneur de chaque constituant (12), (14), (19), (20) et (22) introduit à l'étape f) de mélange exprimée en pourcentage masse du constituant par rapport au fioul (21).

Tableau 5 : composition des fiouls (% masse)

constituant →	12	14	19	20	22	21
Cas↓	RA → f)	RSV →f)	LCO→f)	HCO →f)	EXT →f)	FO
A	0	84.4	9.4	1.3	4.9	100
B	0	72.5	9.4	18.1	0	100
B'	0	72.5	9.4	18.1	0	100
C	0	55.3	2.3	42.4	0	100
C'	0	53.5	2.2	41.0	3.3	100
D	0	0	71.7	28.3	0	100
D'	0	0	58.4	23.2	18.4	100
D''	0	0	36.9	14.7	48.4	100
E	83.8	0	11.6	4.6	0	100
E'	79.2	0	10.9	4.3	5.6	100
F	76.6	0	15.5	7.9	0	100
G	71.0	0	12.7	16.3	0	100
H	60.8	0	7.9	31.3	0	100
I	51.0	0	3.3	45.7	0	100
I'	45.0	0	2.9	40.1	12.0	100

Les propriétés des fiouls (21) obtenus selon les différents cas sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 6 : propriétés des fiouls (flux (21))

	Masse volumique à 15°C (Kg/m <sup>3</sup> )	Viscosité à 50°C (cSt)	CCAI	Soufre (% masse)
<i>RMG380 (ISO 8217)</i>	<i>991 max</i>	<i>380 max</i>	<i>870 max</i>	<i>0.5 max</i>
A	958	379	819	0.41
B	988	379	848	0.45
B'	988	379	848	0.45
C	996	379	857	0.47
C'	990	305	855	0.45
D	937	4.1	880	0.56
D'	919	3.6	868	0.48
D''	893	2.8	849	0.34
E	947	581	802	0.32
E'	941	379	802	0.30
F	953	379	814	0.34
G	966	379	826	0.38
H	989	379	850	0.46
I	1010	379	873	0.53
I'	990	181	864	0.47

- 5 Pour les cas A, B, B', C, C', on cherche à maximiser le CCAI du fioul (21) en optimisant la quantité de résidu sous vide RSV allant directement à l'étape f) (14) de mélange. Le CCAI augmente quand la proportion de RSV (14) dans le fioul diminue au profit des coupes LCO (19) et HCO (20) : CCAI fioul C > CCAI fioul B > CCAI fioul A. Toutefois la masse volumique du fioul C dépasse la valeur maximale pour le grade RMG380, on est donc obligé d'ajouter une petite quantité de distillat marin
- 10

MGO (22) pour faire baisser la densité, mais la viscosité diminue aussi, on obtient donc une qualité supérieure au minimum des spécifications pour le fioul C' obtenu. Il y a donc un optimum de teneur en RSV (14) qui se situe entre 40 et 90%, de préférence entre 50 et 85% en masse dans le fioul (21).

5

Les cas D, D' et D'' (comparatifs) correspondent à l'art antérieur, c'est-à-dire la configuration des enchainements d'hydrotraitement de résidus suivi du craquage catalytique de la totalité du RA hydrotraité (11). Le fioul D obtenu a une teneur en soufre supérieure à 0,5%. Par ailleurs les fiouls obtenus contiennent de très fortes proportions de LCO (19) et HCO (20) ce qui se traduit par des viscosités très basses, des densités élevées et donc des valeurs de CCAI élevées. Il a fallu environ 18% de distillat marin MGO (22) dans le fioul D' pour descendre le CCAI en dessous de 870, et environ 48% de distillat marin MGO (22) dans le fioul D'' pour descendre le CCAI en dessous de 850. Ces mélanges ne constituent pas une bonne optimisation des flux, ils conduisent à introduire de fortes quantités de distillat marin MGO (22) ce qui augmente fortement le coût de production du fioul (21).

10

15

Dans le cas E, il y a autant de RA allant vers d) que de RA allant vers f) et le mélange est constitué sans apport de flux externe au procédé. La viscosité dépasse 380 cSt à 50°C, le fioul obtenu ne pourra être valorisé selon le grade RMG380. Le cas E' vise à abaisser la viscosité obtenue dans le cas E en ajoutant du distillat marin MGO. Pour ne pas dépasser 380 cSt à 50°C, il est nécessaire que le fioul comporte 5.6% de distillat marin MGO.

20

Pour les cas F, G, H, I, l' on cherche à maximiser le CCAI du fioul (21) en optimisant la quantité de RA allant directement à l'étape f) (12) de mélange. Le CCAI augmente quand la proportion de RA (12) dans le fioul diminue au profit des coupes LCO (19) et HCO (20) : CCAI fioul F > CCAI fioul G > CCAI fioul H > CCAI fioul I. Toutefois la masse volumique du fioul I dépasse la valeur maximale pour le grade RMG380, on est donc obligé d'ajouter une quantité non négligeable de distillat marin MGO (22) pour faire baisser la densité mais la viscosité diminue aussi, on obtient une qualité supérieure au minimum recherché pour le fioul l' obtenu. Il y a donc un optimum de

25

30

teneur en résidu atmosphérique RA (12) qui se situe entre 40 et 95%, de préférence entre 45 et 90% en masse dans le fioul (21).

En comparant le cas E et le cas F, on voit qu'en réduisant la quantité de RA allant directement à l'étape f) de mélange, la viscosité diminue et devient conforme au

5 grade RMG380.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée lourde contenant au moins une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une teneur en métaux d'au moins 10 ppm, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C, et une température finale d'ébullition d'au moins 600°C, le  
5 procédé comprenant les étapes suivantes :
  - a) une étape optionnelle d'hydrodémétallation en réacteurs permutables dans laquelle la charge hydrocarbonée est mise en contact avec de l'hydrogène sur un catalyseur d'hydrodémétallation,
  - 10 b) une étape d'hydrotraitement en lit fixe de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrodémétallation lorsque celle-ci est mise en œuvre ou de la charge hydrocarbonée en contact avec de l'hydrogène et un catalyseur d'hydrotraitement,
  - c) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape b) d'hydrotraitement  
15 comprenant une séparation gaz—liquide suivie d'une distillation atmosphérique permettant l'obtention d'au moins une coupe de type résidu atmosphérique, ladite distillation atmosphérique étant éventuellement suivi d'une distillation sous vide permettant l'obtention d'une coupe de type distillat sous vide et d'une coupe de type résidu sous vide,
  - 20 d) une étape de craquage catalytique d'une partie de la coupe type résidu atmosphérique issue de l'étape c) et/ou une partie de la coupe résidu sous vide issue de l'étape c), éventuellement en mélange avec au moins une partie de la coupe de type distillat sous vide issue de l'étape c) de séparation,
  - e) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape d) de craquage  
25 catalytique permettant d'obtenir au moins une coupe gazole léger d'intervalle d'ébullition standard compris entre 220 et 360°C dite LCO et au moins une coupe lourde de point d'ébullition supérieur à 360°C dite HCO,

f) une étape de mélange d'une partie de la coupe type résidu atmosphérique issue de l'étape c) et/ou d'une partie de la coupe résidu sous vide issue de l'étape c) de séparation avec au moins une partie des coupes gazole d'intervalle d'ébullition standard compris entre 220 et 360°C dite LCO et lourde de point d'ébullition supérieur à 360°C dite HCO issues de l'étape e) de séparation de manière à obtenir un fioul utilisable comme combustible marin ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% poids et un indice d'aromaticité CCAI calculé selon la norme ISO8217 inférieur à 870.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de séparation c) comprend  
10 une distillation sous vide après la distillation atmosphérique et au moins une partie du résidu atmosphérique est envoyé dans la distillation sous vide pour produire un distillat sous vide et un résidu sous vide.
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel la coupe distillat sous vide obtenue  
15 en sortie de l'étape de séparation c) n'est pas envoyée en totalité vers l'étape d) de craquage catalytique et le procédé permet la production conjointe de fioul et de distillats atmosphériques, distillats sous vide, et gaz légers (C1 à C4).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape  
20 d'hydrodémétallation a) est mise en œuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, sous une pression absolue comprise entre 5 MPa et 35 MPa, avec une vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée VVH comprise dans une gamme allant de 0,1 h<sup>-1</sup> à 5 h<sup>-1</sup> et une quantité d'hydrogène mélangée à la charge comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'étape  
25 d'hydrotraitement est mise en œuvre à une température comprise entre 300°C et 500°C, et sous une pression absolue comprise entre 5 MPa et 35 MPa, avec une vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, comprise dans une gamme allant de 0,1 h<sup>-1</sup> à 5 h<sup>-1</sup>, avec une quantité d'hydrogène mélangée à la charge comprise entre 100 et 5000 normaux mètres  
30 cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'étape de craquage catalytique est mise en œuvre dans au moins un réacteur fonctionnant en courant ascendant ou descendant contenant un catalyseur de craquage catalytique, opérant avec un rapport catalyseur sur charge compris entre 4 et 15, et avec une température de sortie du ou des réacteur(s) comprise entre 450 et 600°C.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la fraction issue de l'étape de séparation c) envoyée directement comme base de fioul à l'étape de mélange f) est constituée uniquement de résidu atmosphérique et représente entre 40 et 95% en masse du fioul obtenu.
8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel la fraction issue de l'étape de séparation c) envoyée directement comme base de fioul à l'étape de mélange f) est constituée uniquement de résidu sous vide et représente entre 40 et 90% en masse du fioul obtenu.
9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel la fraction issue de l'étape de séparation c) envoyée directement comme base de fioul à l'étape de mélange f) est constituée de résidu atmosphérique et de résidu sous vide et représente entre 40 et 95 % en masse du fioul obtenu.
10. Procédé selon la revendication 7 à 9 dans lequel on ajoute à l'étape f) de mélange au moins une autre base de fioul choisie parmi une coupe kérosène ou une coupe gazole issue de l'étape c) de séparation ou une base fluxante extérieure au procédé choisie parmi un kérosène, un gazole, un distillat sous vide de distillation directe ou issue d'un procédé de conversion.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel la fraction de base fluxante est inférieure à 10% en masse du fioul obtenu, de préférence inférieure à 5% en masse du fioul obtenu.
- 5 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée est choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs  
10 dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, des huiles de roche-mère ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel la charge hydrocarbonée est choisie parmi les résidus atmosphériques ou les résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape b) d'hydrotraitement comprend une première étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes dans laquelle l'effluent de l'étape a), ou la charge et de l'hydrogène en l'absence de  
20 l'étape a), sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, et une deuxième étape b2) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes dans laquelle l'effluent de la première étape b1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel l'étape b) d'hydrotraitement comprend une première étape b1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes dans laquelle l'effluent de l'étape a), ou la charge et de l'hydrogène en l'absence de l'étape a), sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, une deuxième étape b2) subséquente de transition réalisée dans une ou plusieurs zones de transition en lits fixes dans laquelle l'effluent de la première étape b1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur de transition, et une troisième étape b3) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes, dans lequel l'effluent de la deuxième étape b2) de transition est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fioul obtenu présente une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,1% poids.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le fioul obtenu présente une masse volumique à 15°C inférieure à 991 kg/m<sup>3</sup> et une viscosité à 50°C inférieure à 380 cSt.

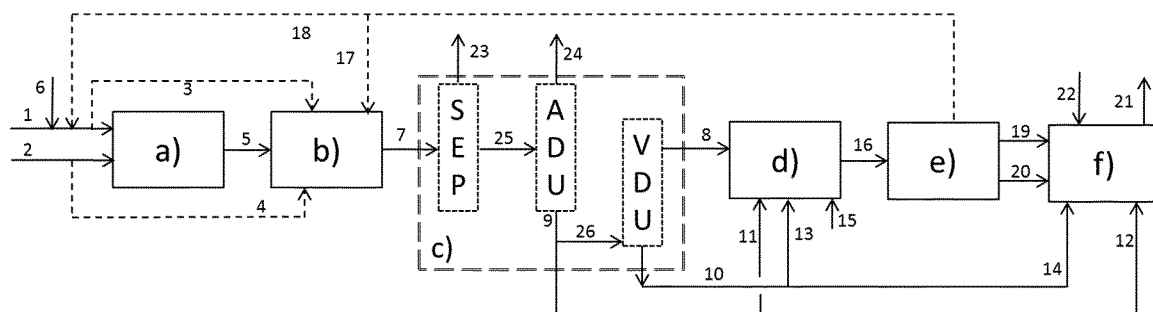


FIG. 1

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 830424  
FR 1660190

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2013/083883 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 13 juin 2013 (2013-06-13) * page 5, ligne 15 - ligne 27; revendications 1,9,13-16; figure 1; exemple 1 * * page 6, ligne 18 - page 11, ligne 10 * * page 15, ligne 1 - page 21, ligne 32 * -----	1-17	C10G69/04 C10G45/02 C10G7/00 C10G11/00 C10L1/04
X	FR 3 000 097 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 27 juin 2014 (2014-06-27) * page 6, ligne 1 - ligne 25; revendications 1,3,5,7,8,11-13; figure 1 * * page 7, ligne 12 - page 8, ligne 26 * * page 11, ligne 31 - page 12, ligne 5 * * page 18, ligne 12 - page 29, ligne 25 * * page 21, ligne 10 - page 23, ligne 21 * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 juin 2017		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1660190 FA 830424**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-06-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013083883 A1	13-06-2013	AU 2012350179 A1	03-07-2014
		CA 2854429 A1	13-06-2013
		CN 103958648 A	30-07-2014
		DK 2788458 T3	14-12-2015
		EP 2788458 A1	15-10-2014
		ES 2555903 T3	11-01-2016
		FR 2983866 A1	14-06-2013
		JP 2015500368 A	05-01-2015
		KR 20140110906 A	17-09-2014
		US 2014332444 A1	13-11-2014
		WO 2013083883 A1	13-06-2013
FR 3000097 A1	27-06-2014	CA 2894607 A1	26-06-2014
		FR 3000097 A1	27-06-2014
		KR 20150096777 A	25-08-2015
		RU 2015129033 A	25-01-2017
		SG 11201504819U A	30-07-2015
		TW 201428024 A	16-07-2014
		WO 2014096703 A1	26-06-2014