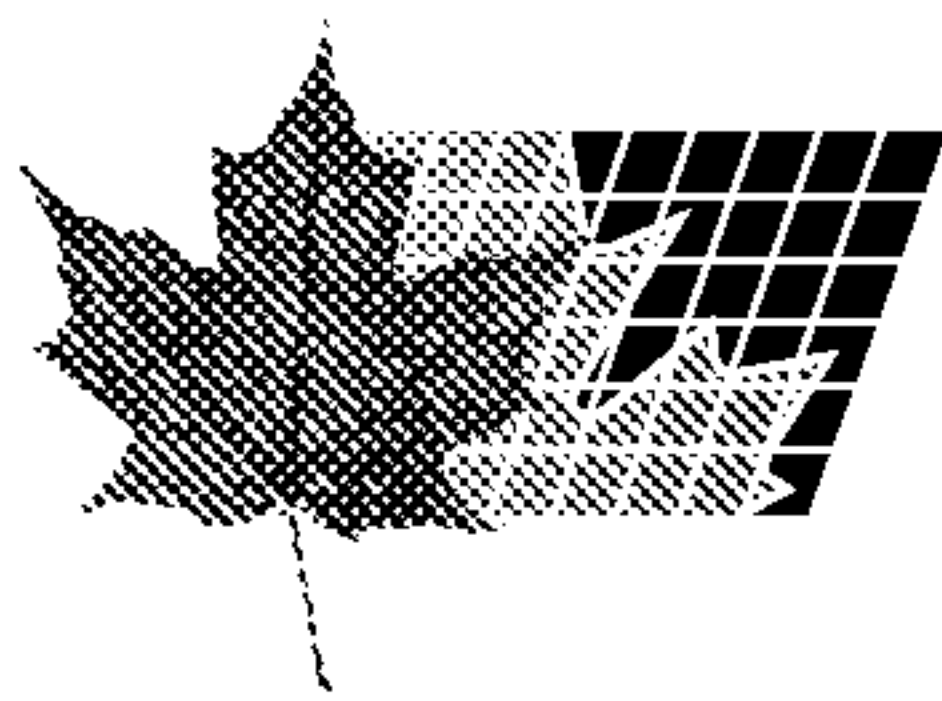




(72) MOREL, FREDERIC, FR

(72) KRESSMANN, STEPHANE, FR

(72) DUPLAN, JEAN-LUC, FR

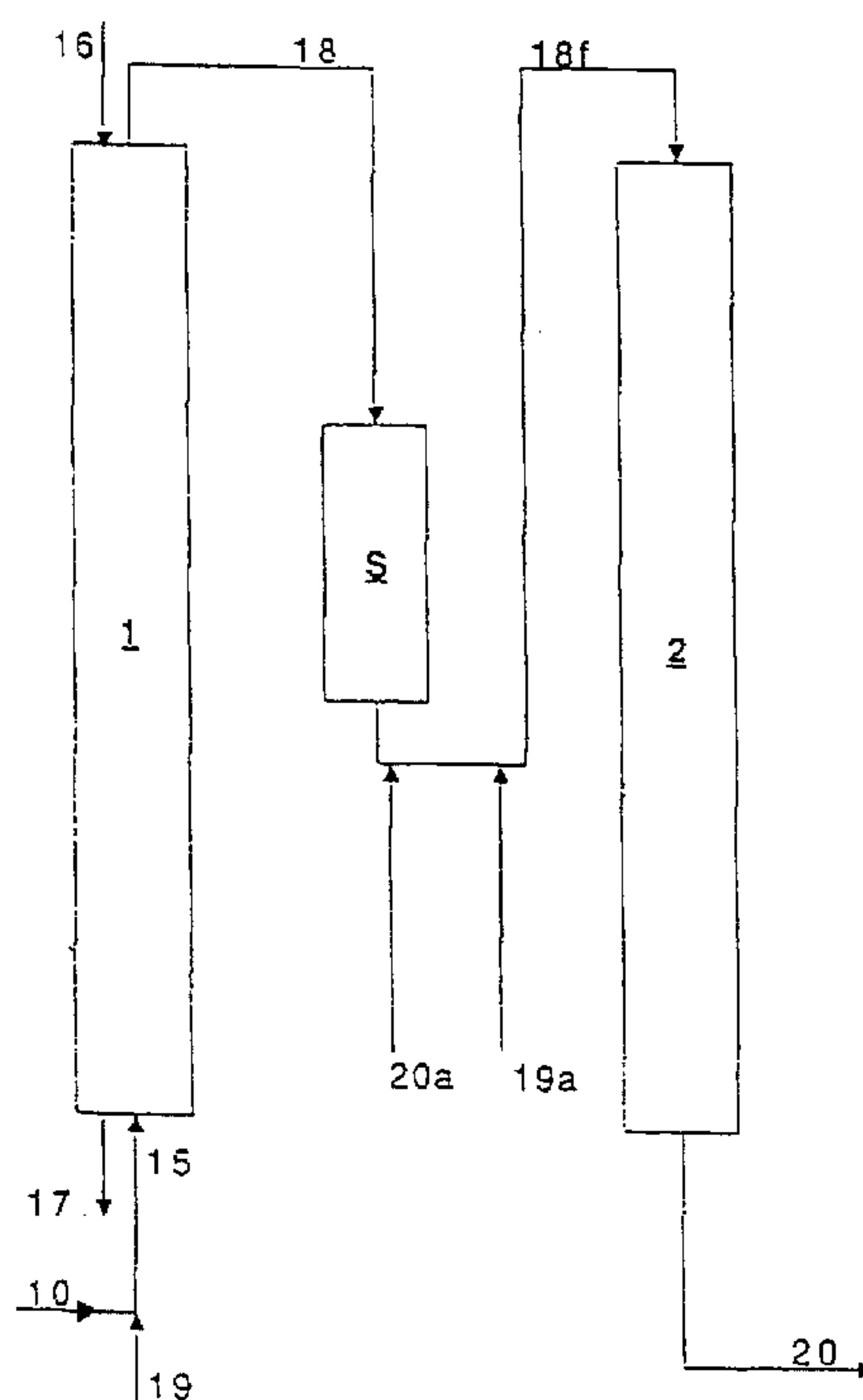
(71) INSTITUT FRANÇAIS DE PÉTROLE, FR

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> C10G 47/24

(30) 1999/03/25 (99 03 853) FR

(54) **PROCEDE DE CONVERSION DE FRACTIONS LOURDES  
PETROLIERES COMPRENANT UNE ETAPE  
D'HYDROCONVERSION EN LITS BOUILLONNANTS ET UNE  
ETAPE D'HYDROTRAITEMENT**

(54) **PROCESS FOR CONVERTING PETROLEUM HEAVY  
FRACTIONS COMPRISING HYDRO CONVERSION IN  
BOILING PITS AND A HYDROTREATMENT STAGE**



(57) L'invention concerne un procédé de conversion d'une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % pds, une température initiale d'ébullition d'au moins 340 °C et une température finale d'ébullition d'au moins 440 °C caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes: a) on traite la charge hydrocarbonée dans une section de traitement en présence d'hydrogène ladite section comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, b) on envoie au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) dans une section d'élimination des particules de catalyseur contenues dans ledit effluent, c) on envoie au moins une partie de l'effluent issu de l'étape b) dans une section de traitement en présence d'hydrogène et éventuellement d'une fraction d'hydrocarbure d'hydrotraitement en lit fixe.



**Précis de la divulgation**

L'invention concerne un procédé de conversion d'une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % pds, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on traite la charge hydrocarbonée dans une section de traitement en présence d'hydrogène ladite section comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz,
- b) on envoie au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) dans une section d'élimination des particules de catalyseur contenues dans ledit effluent,
- c) on envoie au moins une partie de l'effluent issu de l'étape b) dans une section de traitement en présence d'hydrogène et éventuellement d'une fraction d'hydrocarbure d'hydrotraitement en lit fixe.

**PROCÉDÉ DE CONVERSION DE FRACTIONS LOURDES PÉTROLIÈRES**  
**COMPRENANT UNE ÉTAPE D'HYDROCONVERSION EN LITS**  
**BOUILLONNANTS ET UNE ÉTAPE D'HYDROTRAITEMENT**

La présente invention concerne le raffinage et la conversion des fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autre des impuretés soufrées. Elle concerne plus particulièrement un procédé permettant de convertir au moins en partie une charge d'hydrocarbures, par exemple un résidu sous vide obtenu par distillation directe d'un pétrole brut en fractions légères essence et gazole de bonne qualité et en un produit plus  
10 lourd pouvant être utilisé comme charge pour le craquage catalytique dans une unité de craquage catalytique en lit fluide comportant un système de double régénération et éventuellement un système de refroidissement du catalyseur au niveau de la régénération. La présente invention concerne également dans l'un de ces aspects un procédé de fabrication d'essence et/ou de gazole comportant au moins une étape de craquage catalytique en lit fluidisé.

L'un des objectifs de la présente invention consiste à produire à partir de certaines fractions particulières d'hydrocarbures qui seront précisées dans la suite de la description, par conversion partielle desdites fractions, des fractions plus légères facilement valorisables telles que des distillats moyens (carburants moteurs : essence et gazole) et des bases huiles.

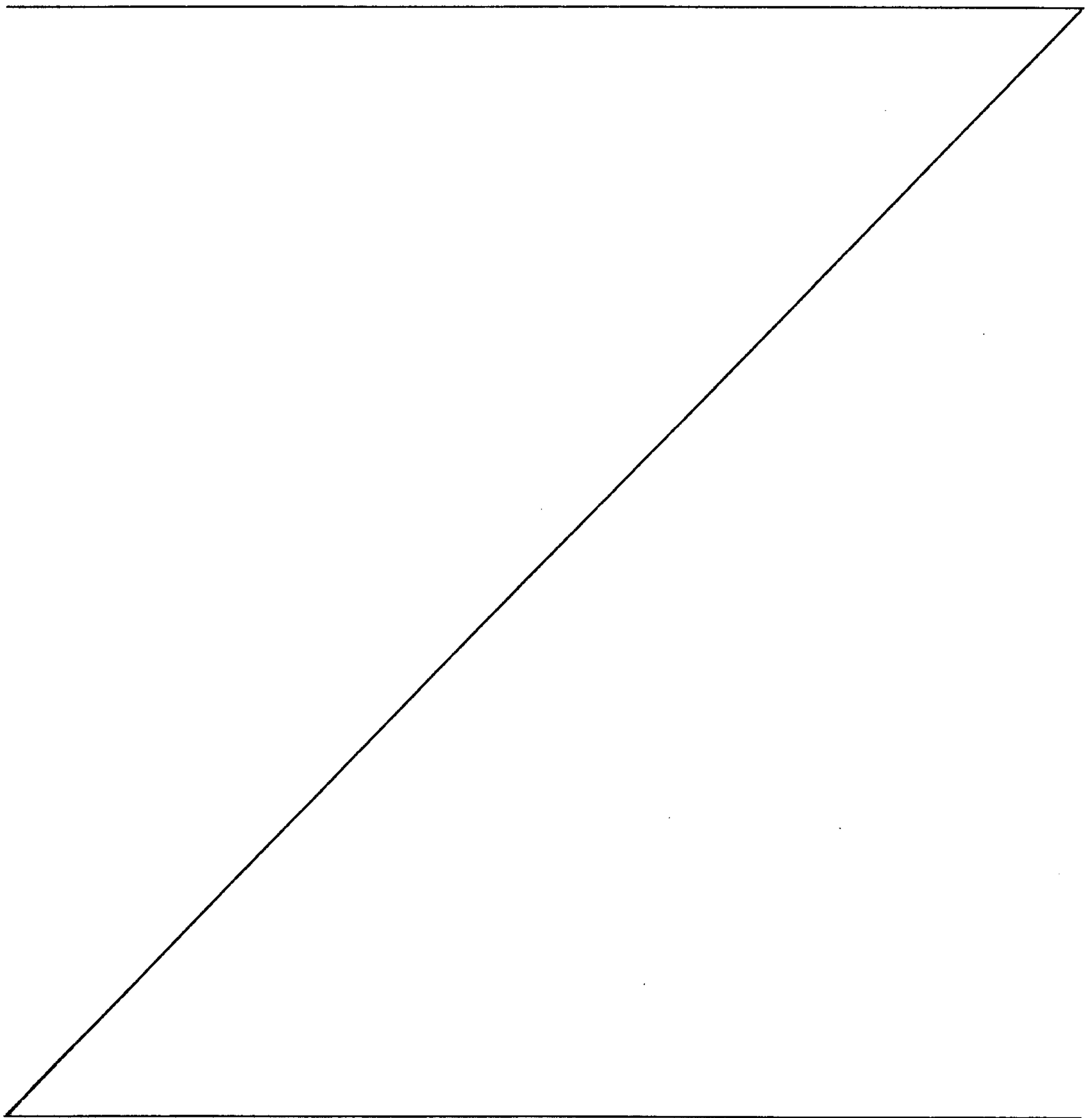
20

Dans le cadre de la présente invention, la conversion de la charge en fractions plus légères est habituellement comprise entre 10 et 75 % voire 100% dans le cas du recyclage de la fraction lourde non convertie et le plus souvent entre 25 et 60 % voire même limitée à environ 50 %.

Les charges que l'on traite dans le cadre de la présente invention sont des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide de distillation directe, des résidus désasphaltés, des résidus issus de procédé de conversion tels que par exemple ceux provenant du coking, d'une hydroconversion en lit fixe tels que ceux issus des procédés HYVAHL<sup>®</sup> de traitement des lourds mis au point par la demanderesse ou des procédés d'hydrotraitement des lourds  
30 en lit bouillonnant tels que ceux issus des procédés H-OIL<sup>®</sup>, ou encore des huiles désasphaltées au solvant par exemple au propane, au butane ou au pentane, ou encore des asphaltes qui proviennent habituellement du désasphaltage de résidus sous vide de distillation directe ou de résidus sous vide issus des procédés H-OIL<sup>®</sup> ou HYVAHL<sup>®</sup> dilués

1a

par une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées choisie dans le groupe formé par une huile de coupe légère (LCO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Light Cycle Oil), une huile de coupe lourde (HCO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Heavy Cycle Oil), une huile décantée (DO selon les initiales de la dénomination anglo-saxonne de Decanted Oil), un slurry et les fractions gazoles notamment celles obtenues par distillation sous vide dénommée selon la terminologie anglo-saxonne VGO (Vacuum Gas Oil). Les charges peuvent aussi être formées par mélange de ces diverses fractions dans n'importe quelles proportions notamment de résidus atmosphériques et de résidus sous vide. Elles peuvent également contenir des coupes



gazoles et gazoles lourds provenant du cracking catalytique ayant en général un intervalle de distillation d'environ 150°C à environ 370°C ou encore à 600°C ou à plus de 600°C. Elles peuvent aussi contenir des extraits aromatiques obtenus dans le cadre de la fabrication d'huiles lubrifiantes. Selon la présente invention, les charges que l'on traite sont de  
5 préférence des résidus atmosphériques ou des résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus.

La présente invention a pour objet l'obtention de produits de bonne qualité ayant notamment une faible teneur en soufre dans des conditions notamment de pression  
10 relativement basse, de manière à limiter le coût des investissements nécessaires. Ce procédé permet d'obtenir un carburant moteur de type essence contenant moins de 100 ppm en masse de soufre répondant donc aux spécifications les plus sévères en matière de teneur en soufre pour ce type de carburant et cela à partir d'une charge pouvant contenir plus de 3 % en masse de soufre. De même ce qui est particulièrement important on obtient un carburant  
15 moteur de type diesel ayant une teneur en soufre inférieure à 500 ppm et un résidu dont le point d'ébullition initial est par exemple d'environ 370 °C qui peut être envoyé comme charge ou partie de charge dans une étape de craquage catalytique de résidu tel qu'une étape à double régénération.

20 Il a été décrit dans l'art antérieur et en particulier dans les brevets US-A-4,344,840 et US-A-4,457,829 des procédés de traitement de coupes lourdes d'hydrocarbures comportant une première étape de traitement en présence d'hydrogène dans un réacteur contenant un lit bouillonnant de catalyseur suivi dans une deuxième étape d'un hydrotraitement en lit fixe. Ces descriptions illustrent le cas du traitement en lit fixe dans la deuxième étape d'une  
25 fraction légère gazeuse du produit issu de la première étape. On a découvert maintenant et c'est la l'un des objets de la présente invention qu'il est possible de traiter dans la deuxième étape, dans des conditions favorables conduisant à une bonne stabilité de l'ensemble du système et à une sélectivité en distillat moyen améliorée, soit l'ensemble du produit issu de la première étape de conversion en lit bouillonnant, soit la fraction liquide issue de cette  
30 étape en récupérant la fraction gazeuse convertie dans cette première étape. Il existe également d'autres procédés de traitement de charges hydrocarbonée lourdes. C'est ainsi que dans les documents de brevet FR 24807773, US 4391700, FR 2480774, EP 113283, EP 113284 et EP 297950 au nom du demandeur il est décrit des procédés de conversion de ces charges lourdes comprenant une étape de conversion thermique, souvent dénommée  
35 étape d'hydroviscoréduction et une ou plusieurs étapes catalytiques. Ces procédés présentent l'inconvénient de la formation au niveau de l'étape de conversion thermique d'une quantité importante de composés oléfiniques qui risquent ensuite de colmater le catalyseur utilisé dans une étape ultérieure et d'accélérer sa désactivation. On connaît également un procédé comportant un traitement en lit mobile suivi d'une étape de traitement de l'effluent sortant  
40 de ce lit mobile dans un réacteur en lit fixe. Ce type de procédé est par exemple décrit par

la société SHELL dans l'article intitulé "The SHELL residue hydroconversion process : development and achievements" et présenté à l'ACS 213<sup>th</sup> National Meeting, San Francisco April 13-17, 1997, ou par le procédé OCR de la société CHEVRON utilisant un lit mobile à contre-courant, décrit en particulier dans l'article intitulé "On line catalyst replacement OCR" publié dans Oil and Gas Journal, Oct. 12, 1992, pages 52 à 54. On peut encore citer les procédés de l'Institut Français du Pétrole qui ont été par exemple présentés au NPRA annual meeting, March 17-19, 1991 qui utilisent soit des lits mobiles soit des réacteurs de garde en parallèle (Swing Reactor selon la terminologie anglo-saxonne). Tous ces procédés sont pénalisés par des niveaux de conversion du résidu qui sont limités en raison de la technologie même du lit mobile qui ne permet pas d'atteindre des températures réactionnelles moyennes aussi élevée qu'avec les procédés utilisant la technique du lit bouillonnant.

Dans sa forme la plus large la présente invention se définit comme un procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée contenant au moins une fraction d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 %, souvent d'au moins 2 % et très souvent d'au moins 4 % en poids et une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et le plus souvent d'au moins 500°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C, souvent d'au moins 600 °C et qui peut aller au-delà de 700 °C caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) on traite la dite charge hydrocarbonée dans une section de traitement en présence d'hydrogène ladite section comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion, dont le support minéral est au moins en partie amorphe, en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, ledit réacteur comportant au moins un moyen de soutirage (17) du catalyseur hors dudit réacteur situé à proximité du bas du réacteur et au moins un moyen d'appoint (16) de catalyseur frais dans ledit réacteur situé à proximité du sommet dudit réacteur,

b) on envoie au moins une partie, et souvent la totalité, de l'effluent issu de l'étape a) dans une section d'élimination des particules de catalyseur contenues dans ledit effluent ladite section comprenant au moins un moyen d'élimination des dites particules solides et au moins un moyen de récupération d'un effluent contenant moins de particules solides que l'effluent issu de l'étape a)

c) on envoie au moins une partie, et souvent la totalité, de l'effluent issu de l'étape b) dans une section de traitement en présence d'hydrogène et éventuellement d'une fraction d'hydrocarbures ajoutés à l'effluent de l'étape b), ladite section comprenant au moins un réacteur contenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe dont le support

minéral est au moins en partie amorphe, dans des conditions permettant d'obtenir un effluent à teneur réduite en soufre et à teneur élevée en distillat moyen.

5 Le plus souvent l'addition d'une fraction d'hydrocarbures à l'effluent de l'étape b) permet plus facilement d'ajuster la température du fluide rentrant dans la section de traitement de l'étape c). Cette fraction d'hydrocarbures peut être par exemple choisie dans le groupe formé par les VGO, les LCO et les mélanges de VGO et de LCO, ce peut être en particulier une fraction du VGO et/ou une fraction du LCO de la charge hydrocarbonée que l'on traite dans le cadre de la présente invention.

10

Habituellement la section de traitement de l'étape a) comprend de un à trois réacteurs en série, la section d'élimination des particules de catalyseur de l'étape b) comprend au moins un et le plus souvent au moins deux moyens d'élimination des dites particules solides qui fonctionnent alors le plus souvent de façon alternée ou en série, et la section de traitement  
15 de l'étape c) comprend de un à trois réacteurs en série.

Dans une forme courante de mise en oeuvre de l'invention l'effluent obtenu à l'étape c) est au moins en partie, et souvent en totalité, envoyé dans une zone de distillation (étape d) ) à partir de laquelle on récupère habituellement une fraction gazeuse, une fraction carburant  
20 moteur de type essence, une fraction carburant moteur de type gazole et une fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole.

Selon une variante la fraction liquide plus lourde de charge hydroconvertie issue de l'étape d) est envoyée dans une section de craquage catalytique (étape e) ) dans laquelle elle est  
25 traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction plus lourde que la fraction gazole souvent dénommée par les hommes du métier fraction slurry.

Selon une autre variante la fraction liquide plus lourde de charge hydroconvertie issue de l'étape d) est au moins en partie renvoyée soit à l'étape a) d'hydroconversion en lit  
30 bouillonnant, soit à l'étape c) d'hydrotraitement en lit fixe, soit en partie dans chacune de ces étapes. Il est également possible de recycler la totalité de cette fraction. On peut également envoyer au moins une partie de la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée obtenue à l'étape d) dans la zone de stockage du fuel lourd souvent dénommée par les hommes du métier pool fuel lourd.

35

La fraction gazeuse obtenue dans les étapes d) ou f) contient habituellement principalement des hydrocarbures saturés et insaturés ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans leur molécule (tels que par exemple méthane, éthane, propane, butanes, éthylène, propylène, butylènes). La fraction de type essence obtenue à l'étape d) est par exemple au moins en partie et de  
40 préférence en totalité envoyée dans la zone de stockage carburant souvent dénommé par las

hommes du métier pool carburant. La fraction de type gazole obtenue à l'étape d) est par exemple au moins en partie et de préférence en totalité envoyée dans la zone de stockage carburant. La fraction slurry obtenue à l'étape e) est le plus souvent au moins en partie voire en totalité envoyée dans la zone de stockage fuel lourd de la raffinerie généralement après séparation des fines particules qu'elle contient en suspension. Dans une autre forme de réalisation de l'invention, cette fraction slurry est au moins en partie voire en totalité renvoyée à l'entrée du craquage catalytique de l'étape e). Selon une autre forme de réalisation de l'invention, au moins une partie de cette fraction slurry peut être renvoyée, généralement après séparation des fines particules qu'elle contient en suspension, soit à l'étape a), soit à l'étape c), soit en partie dans chacune de ces étapes.

Une forme de mise en oeuvre particulière la présente invention comprend une étape intermédiaire a1) entre l'étape a) et l'étape b) dans laquelle on scinde le produit issu de l'étape a) en une fraction liquide lourde contenant la majorité des particules de catalyseur initialement présente dans le produit issu de l'étape a) et en une fraction plus légère contenant peu ou pas de particules de catalyseur que l'on récupère. Dans cette forme de réalisation de la présente invention la fraction liquide lourde obtenue dans cette étape a1) est alors envoyée dans l'étape b) d'élimination des particules solides de catalyseur. Cette forme de réalisation permet une meilleure valorisation des coupes légères obtenues à l'issue de l'étape a) d'hydroconversion et limite la quantité de produit à traiter dans l'étape b). Cette fraction plus légère obtenue dans l'étape a1) peut être envoyée dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère une fraction gazeuse, une fraction carburant moteur de type essence, une fraction carburant moteur de type gazole et une fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole qui peut être par exemple renvoyée au moins en partie dans l'étape a) et/ou être au moins en partie envoyée dans l'étape c) d'hydrotraitement convertissant. La zone de distillation dans laquelle on scinde cette fraction plus légère peut être distincte de la zone de distillation de l'étape d), mais le plus souvent cette fraction plus légère est envoyée dans la zone de distillation de ladite étape d).

A titre d'exemple on peut effectuer dans l'étape b) la séparation des particules solides de catalyseur, qui sont le plus souvent des fines produites par dégradation mécanique du catalyseur utilisé dans l'étape a) d'hydroconversion, en utilisant ou moins un filtre rotatif ou encore au moins un filtre à panier ou encore un système de centrifugation tel qu'un hydrocyclone associé à des filtres ou à une décantation en ligne. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en effectuant la séparation directe des particules solides de catalyseur contenues dans le produit issu de l'étape a1) en envoyant le produit concentré en fines dans l'étape b), cela impliquerait le traitement d'une quantité moins importante de produit si la séparation est effectuée sur la fraction liquide issue de l'étape a1) lorsque cette étape existe. Selon une forme particulière de réalisation de cette étape b) on utilisera au

moins deux moyens de séparation en parallèle dont l'un sera utilisé pour effectuer la séparation pendant que l'autre sera purgé des fines retenues.

Les conditions de l'étape a) de traitement de la charge en présence d'hydrogène sont habituellement des conditions classiques d'hydroconversion en lit bouillonnant d'une fraction hydrocarbonée liquide. On opère habituellement sous une pression absolue 2,5 à 35 MPa, souvent de 5 à 25 MPa et le plus souvent de 6 à 20 MPa à une température d'environ 330 à environ 550 °C et souvent d'environ 350 à environ 500 °C. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs importants que l'on choisit en fonction des caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH se situe dans une gamme allant d'environ 0,1 h<sup>-1</sup> à environ 10 h<sup>-1</sup> et de préférence environ 0,2 h<sup>-1</sup> à environ 5 h<sup>-1</sup>. La quantité d'hydrogène mélangé à la charge est habituellement d'environ 50 à environ 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide et le plus souvent d'environ 100 à environ 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et de préférence d'environ 200 à environ 500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. On peut utiliser un catalyseur granulaire classique d'hydroconversion comprenant, sur un support amorphe, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII par exemple du nickel et/ou du cobalt le plus souvent en association avec au moins un métal du groupe VIB par exemple du molybdène et/ou du tungstène. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % en poids de nickel et de préférence de 1 à 5 % en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1 à 30 % en poids de molybdène de préférence de 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral amorphe. Ce support sera par exemple choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. La concentration en anhydride phosphorique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement inférieure à environ 20 % en poids et le plus souvent inférieure à environ 10 % en poids. Cette concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement d'au moins 0,001 % en poids. La concentration en trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est habituellement d'environ 0 à environ 10 % en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine γ ou η. Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudé. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est souvent d'environ 5 à environ 40 % en poids et en général d'environ 7 à 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général d'environ 20 à environ 1 et le plus souvent d'environ 10 à environ 2. Le catalyseur usagé est en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage en bas du réacteur et introduction en haut du réacteur de catalyseur frais ou neuf à intervalle

de temps régulier c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,05 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion. L'unité comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape a) d'hydroconversion.

Le plus souvent cette étape a) d'hydroconversion est mise en œuvre dans les conditions du procédé H-OIL<sup>®</sup> tel que décrit par exemple dans l'article publié par la NPRA Annual Meeting, March 16-18, 1997, J.J. Colyar et L.I. Wilson sous le titre THE H-OIL<sup>®</sup> PROCESS A WORLDWIDE LEADER IN VACUUM RESIDUE HYDROPROCESSING.

Les produits obtenus au cours de cette étape a) sont selon une variante mentionnée ci-devant (étape a1) envoyés dans une zone de séparation à partir de laquelle on peut récupérer une fraction liquide lourde et une fraction plus légère. Habituellement cette fraction liquide lourde a un point d'ébullition initial d'environ 280°C à environ 570°C et de préférence d'environ 350°C à environ 520°C et par exemple environ 400°C. La fraction plus légère est habituellement envoyée dans une zone de séparation dans laquelle elle est scindée en fractions légères essence et gazole que l'on peut envoyer au moins en partie dans les zones de stockages des carburants et en une fraction plus lourde.

Dans l'étape c) d'hydrotraitement, on utilise habituellement un catalyseur classique d'hydrotraitement et de préférence au moins l'un de ceux décrits par la demanderesse en particulier l'un de ceux décrits dans les brevets EP-B-113297 et EP-B-113284. On opère habituellement sous une pression absolue d'environ 2 à 35 MPa, souvent d'environ 5 à 25 MPa et le plus souvent d'environ 6 à 20 MPa. La température dans cette étape b) est habituellement d'environ 300 à environ 500 °C, souvent d'environ 350 °C à environ 450 C et très souvent d'environ 350 °C à environ 420 °C. Cette température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrodésulfuration. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs importants que l'on choisit en fonction des caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH se situe dans une gamme allant d'environ 0,1 h<sup>-1</sup> à environ 5 h<sup>-1</sup> et de préférence environ 0.2 h<sup>-1</sup> à environ 2 h<sup>-1</sup>. La quantité d'hydrogène mélangé à la charge est habituellement d'environ 100 à environ 5000 normaux mètres cube (Nm<sup>3</sup>) par mètre cube (m<sup>3</sup>) de charge liquide et le plus souvent d'environ 200 à environ 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et de

préférence d'environ 300 à environ 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. On opère utilement en présence d'hydrogène sulfuré et la pression partielle de l'hydrogène sulfuré est habituellement d'environ 0,002 fois à environ 0,1 fois et de préférence d'environ 0,005 fois à environ 0,05 fois la pression totale. Dans la zone d'hydrodésulfuration, le catalyseur idéal doit avoir un fort pouvoir hydrogénant de façon à réaliser un raffinage profond des produits et à obtenir un abaissement important du soufre. Dans le cas préféré de réalisation, la zone d'hydrotraitement opère à température relativement basse ce qui va dans le sens d'une hydrogénation profonde et d'une limitation du cokage. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant dans la zone d'hydrotraitement de manière simultanée ou de manière successive un seul catalyseur ou plusieurs catalyseurs différents. Habituellement cette étape c) est effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

Dans la zone d'hydrotraitement (étape c) on utilise au moins un lit fixe de catalyseur classique d'hydrotraitement dont le support est au moins en partie amorphe. On utilisera de préférence un catalyseur dont le support est par exemple choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. La concentration en anhydride phosphorique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement inférieure à environ 20 % en poids et le plus souvent inférieure à environ 10 % en poids. Cette concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est habituellement d'au moins 0,001 % en poids. La concentration en trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est habituellement d'environ 0 à environ 10 % en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine  $\gamma$  ou  $\eta$ . Ce catalyseur est le plus souvent sous forme de billes ou d'extrudé. On peut utiliser un catalyseur granulaire classique d'hydrotraitement comprenant sur un support amorphe au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante. Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII par exemple du nickel et/ou du cobalt le plus souvent en association avec au moins un métal du groupe VIB par exemple du molybdène et/ou du tungstène. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % en poids de nickel et de préférence de 1 à 5 % en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1 à 30 % en poids de molybdène de préférence de 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral amorphe. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est souvent d'environ 5 à environ 40 % en poids et en général d'environ 7 à 30 % en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général d'environ 20 à environ 1 et le plus souvent d'environ 10 à environ 2.

Dans la zone de distillation dans l'étape d) les conditions sont généralement choisies de manière à ce que le point de coupe pour la charge lourde soit d'environ 350°C à environ 400°C et de préférence d'environ 360°C à environ 380°C et par exemple environ 370°C. Dans cette zone de distillation on récupère également une fraction essence dont le point  
5 final d'ébullition est le plus souvent d'environ 150°C et une fraction gazole dont le point initial d'ébullition est habituellement d'environ 150°C et le point final d'ébullition d'environ 370°C.

Enfin, selon une variante mentionnée ci-devant dans une étape e) de craquage catalytique,  
10 au moins une partie de la fraction lourde de la charge hydrotraitée obtenue à l'étape d) peut être envoyée dans une section de craquage catalytique dans laquelle elle est craquée catalytiquement de manière classique dans des conditions bien connues des hommes du métier pour produire une fraction carburant (comprenant une fraction essence et une fraction gazole) que l'on envoie habituellement au moins en partie dans les zones de  
15 stockages des carburants et une fraction slurry qui sera par exemple au moins en partie, voire en totalité, envoyée dans la zone de stockage fuel lourd ou recyclée au moins en partie, voire en totalité, à l'étape e) de craquage catalytique. Dans le cadre de la présente invention, l'expression craquage catalytique englobe tous les procédés de craquage permettant le traitement de fraction lourde à teneur élevée en Carbone Conradson par  
20 exemple ceux mettant en œuvre les technologies de contrôle de température comme par exemple la technologies dite MTC selon la dénomination anglo-saxonne, ou encore la technique de contrôle de la température du catalyseur souvent dénommée par les hommes du métier par les termes anglais de Catalyst Cooler d. Dans une forme particulière de réalisation de l'invention une partie de la fraction gazole (soit le LCO, soit le HCO, soit le  
25 DO, soit le slurry) obtenue au cours de cette étape e) est recyclée soit à l'étape a), soit à l'étape c), soit à l'étape e) en mélange avec la charge introduite dans cette étape e) de craquage catalytique. Dans la présente description, le terme une partie de la fraction gazole doit être compris comme étant une fraction inférieure à 100 %. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en recyclant une partie de la fraction gazole (LCO, HCO, Slurry,  
30 DO) à l'étape a), une partie à l'étape c) et une autre partie à l'étape e) l'ensemble de ces parties ne représentant pas forcément la totalité de la fraction gazole. Il est également possible dans le cadre de la présente invention de recycler la totalité du gazole (LCO, HCO, DO, Slurry) obtenu par craquage catalytique, soit à l'étape a), soit à l'étape c), soit à l'étape e), soit une fraction dans chacune de ces étapes, la somme de ces fractions  
35 représentant jusqu'à 100 % de la fraction gazole obtenue à l'étape e). On peut aussi recycler à l'étape e) au moins une partie de la fraction essence obtenue dans cette étape e) de craquage catalytique.

L'étape e) de craquage catalytique est le plus souvent une étape de craquage catalytique en  
40 lit fluidisé par exemple selon le procédé mis au point par la demanderesse dénommé R2R.

Cette étape peut être exécutée de manière classique connue des hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. Cette étape peut utiliser des procédés et dispositifs d'échanges thermiques, notamment de particules solides, en vue de réduire la température du catalyseur à l'entrée de la zone réactionnelle. Des descriptions de fonctionnement et de catalyseurs utilisables dans le cadre du craquage en lit fluidisé dans cette étape e) sont décrits par exemple dans les documents de brevets US-A-4695370, EP-B-184517, US-A-4959334, EP-B-323297, US-A-4965232, US-A-5120691, US-A-5344554, US-A-5449496, EP-A-485259, US-A-5286690, US-A-5324696, EP-B-542604 et EP-A-699224 dont les descriptions sont considérées comme incorporées à la présente du seul fait de cette mention.

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

Les figures 1, 2, 3, 4 et 5 représentent schématiquement les principales variantes pour la mise en œuvre du procédé selon la présente invention. Sur ces figures, les organes similaires sont désignés par les mêmes chiffres et lettres de référence.

Sur la figure 1, la charge hydrocarbonée à traiter entre par les lignes 10 et 15 dans la section de traitement (1) en présence d'hydrogène, ledit hydrogène étant introduit par les lignes 19 et 15 dans ladite section. L'appoint de catalyseur se fait par la ligne 16 et le soutirage par la ligne 17. L'effluent traité dans la zone (1) est envoyé par la ligne 18 dans une zone (S) de séparation des fines à partir de laquelle on récupère un effluent appauvri en fines qui est envoyé par la ligne 18f dans la section (2) d'hydrotraitement en présence d'hydrogène introduit par les lignes 19a et 18f et éventuellement en présence d'une coupe hydrocarbures introduite par la ligne 20a telle que par exemple une fraction lourde issue par exemple d'une unité de craquage catalytique en lit fluide (LCO, HCO, DO, slurry) ou encore une fraction lourde issue d'une distillation directe, et on récupère l'effluent hydrotraité par la ligne 20.

Selon une forme particulière de l'invention schématisé sur la figure 2 une partie de l'effluent hydrotraité est récupéré par la ligne 20 et une autre partie est envoyée par la ligne 21 dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère par la ligne 22 une fraction gazeuse, par la ligne 23 une fraction essence, par la ligne 24 une fraction gazole et une fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole par la ligne 25. Cette fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole peut être éventuellement au moins en

partie envoyée par la ligne 26 dans la section d'hydrotraitement (2) et éventuellement au moins en partie par la ligne 27 dans la section de traitement (1).

5 Selon une forme particulière de l'invention schématisé sur la figure 3 une partie de la fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole récupérée par la ligne 25 est envoyée par la ligne 28 dans une section de craquage catalytique (4), à partir de laquelle on récupère par la ligne 30 une fraction gaz, par la ligne 31 une fraction essence, par la ligne 29 une fraction gazole et par la ligne 32 une fraction plus lourde, dénommée par les hommes du métier fraction slurry, qui est envoyée en partie par la ligne 33 au stockage de  
10 fuel lourd, une autre partie de cette fraction slurry est éventuellement envoyée par la ligne 34 puis par la ligne 36 dans la section de craquage catalytique (4), une autre partie de cette fraction slurry est éventuellement envoyée par la ligne 35, puis par la ligne 26 dans la section d'hydrotraitement (2). Une partie de la fraction essence est éventuellement envoyée par la ligne 37 et la ligne 36 dans la zone de craquage catalytique (4). Une partie de la  
15 fraction gazole est éventuellement envoyée par la ligne 38, puis par la ligne 36 dans la zone de craquage catalytique (4), une autre partie de cette même fraction est éventuellement envoyée par la ligne 39 dans la section (1) de traitement, une autre partie de cette même fraction est éventuellement envoyée par la ligne 40 dans la section d'hydrotraitement (2).

20 Selon une forme particulière de l'invention schématisé sur la figure 4 l'effluent, récupéré après le traitement dans la section (1) par la ligne 18, est envoyé par les lignes 18d et 18e dans une zone (S) de séparation des fines composée de deux moyens 2a et 2b fonctionnant habituellement alternativement de manière à récupérer par les lignes 18g et 18h un effluent appauvri en fines qui est envoyé par la ligne 18f dans la section (2) d'hydrotraitement en  
25 présence d'hydrogène introduit par les lignes 19a et 18f. Lorsque le moyen 2a récupère les fines le moyen 2b est régénéré, et pendant que le moyen 2b récupère les fines on régénère le moyen 2a. Ces moyens sont par exemple composés d'un ou plusieurs filtres à particules. Ces filtres sont habituellement des filtres calibrés.

30 Selon une forme particulière de l'invention schématisé sur la figure 5 l'effluent récupéré après le traitement de la section (1) par la ligne 18 est envoyé dans une zone (1a) dans laquelle ledit effluent est scindé en une fraction liquide lourde qui est envoyée par les lignes 18d et 18e dans les moyens 2a et 2b de séparation de fines à partir desquels on récupère un effluent appauvri en fines qui est envoyé par la ligne 18f dans la section (2)  
35 d'hydrotraitement en présence d'hydrogène introduit par les lignes 19a et 18f, et une fraction légère que l'on récupère par la ligne 18c, une partie de cette fraction légère étant éventuellement envoyée par la ligne 18b dans la zone de distillation (3), une autre partie de ladite fraction 18c pouvant être envoyée par les lignes 18i et 18j dans la section (2) d'hydrotraitement.

EXEMPLES

Ces exemples sont issus d'expérimentations réalisées dans des unités pilotes.

5 **Exemple 1 (comparaison)**

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

10

On traite ce résidu sous vide Safaniya dans une unité pilote comportant deux réacteurs en série à lits bouillonnants de catalyseur. Chaque réacteur a un volume total de 3 litres.

15

Cette unité pilote simule une unité industrielle d'hydrotraitement de résidu sous vide en lit bouillonnant H-Oil. Il a été vérifié par ailleurs que cette unité pilote fournit des résultats équivalents à ceux des unités industrielles. L'écoulement des fluides est ascendant dans ce réacteur comme dans le cas d'une unité industrielle. Il a été en effet vérifié par ailleurs que ce mode de travail en unité pilote fournit des résultats équivalents à ceux des unités industrielles.

20

Les réacteurs sont chargés chacun avec 2 litres du catalyseur industriel spécifique pour les unités industrielles d'H-Oil.

Les conditions opératoires de mise en oeuvre sont les suivantes :

25

- VVH globale par rapport au volume des réacteurs :  $0,3 \text{ h}^{-1}$
- pression : 150 bar (15 MPa)
- recyclage d'hydrogène : 600 litres d'hydrogène par litre de charge
- températures dans les réacteurs : 425 °C

30

Les produits liquides issus du deuxième réacteur sont fractionnés au laboratoire en une fraction essence (PI-150°C), une fraction gazole (150-370°C), une fraction distillat sous vide hydrotraité (DSV(T1), 370-550°C) et une fraction résiduelle hydrotraitée (RSV(T1), 550°C+).

35

Le tableau 1a donne colonne 5 les rendements et les principales caractéristiques du DSV(T1) produit et en colonne 4 celles du RSV(T1). La colonne 3 indique les caractéristiques du résidu atmosphérique hydrotraité (RA(T1)), c'est-à-dire le mélange de RSV(T1) et de DSV(T1). On remarque le fort niveau de conversion qui se traduit par un faible rendement en RSV(Sa) non converti.

Le tableau 2a donne colonne 1 les rendements et les principales caractéristiques de l'essence produite et le tableau 3a colonne 1 donne les rendements et les principales caractéristiques du gazole produit. Le RA(T1) hydrotraité possède des caractéristiques relativement faibles en termes de Carbone Conradson. La teneur en Carbone Conradson (16 %) est trop élevée pour permettre son craquage secondaire dans une unité conventionnelle de craquage catalytique de résidus. En conséquence, il n'est pas possible de produire des quantités complémentaires d'essence et de gazole. Par ailleurs, ce RA(T1) a une teneur en insolubles selon la norme IP375 de 0,9 % poids, qui est élevée pour une valorisation de ce produit pur comme fioul lourd. Ce produit pourra cependant avantageusement être fluxé avec un diluant aromatique (type LCO et HCO) ce qui réduira sa teneur en insoluble à moins de 0,1 % poids et permettra alors sa valorisation comme fioul lourd.

Tableau 1a

| Coupe                        | RSV(Sa)  | C5+     | RA(T1)  | RSV(T1) | DSV(T1) |
|------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|
|                              | Safaniya | ex-Hoil | ex-Hoil | ex-Hoil | ex-Hoil |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 100,0    | 91,8    | 51,0    | 22,3    | 28,7    |
| Densité 15/4                 | 1,046    | 0,906   | 0,994   | 1,065   | 0,945   |
| Soufre % masse               | 5,39     | 1,0     | 1,6     | 2,55    | 0,95    |
| Carbone Conradson            | 24       | 9       | 16      | 37      | 0,5     |
| Asphaltènes C7<br>% masse    | 14,5     | 6       | 10      | 23,9    | 0,02    |
| NI+V ppm                     | 213      | 23      | 41      | 93      | < 1     |
| Insoluble IP375<br>(% poids) |          |         | 0,9     |         |         |

Tableau 2a

|                              |         |
|------------------------------|---------|
|                              | Essence |
|                              | ex-Hoil |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 9,5     |
| Densité 15/4                 | 0,705   |
| Soufre % masse               | 0,03    |
| Octane (RON+MON)/2           | 56      |

Tableau 3a

|                              |         |
|------------------------------|---------|
|                              | Gazole  |
|                              | ex-Hoïl |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 31,3    |
| Densité 15/4                 | 0,857   |
| Soufre % masse               | 0,2     |
| Cétane                       | 42      |

**Exemple 2 (comparaison)**

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

On traite ce résidu sous vide Safaniya dans une unité pilote comportant trois réacteurs en série à lits fixes de catalyseur.

10

Cette unité pilote simule une unité industrielle d'hydrotraitement de résidu sous vide en lit fixe HYVAHL. L'écoulement des fluides est descendant dans ces réacteurs comme dans le cas d'une unité industrielle. Il a été vérifié par ailleurs que cette unité pilote fournit des résultats équivalents à ceux des unités industrielles.

15

Les réacteurs ont chacun un volume catalytique de 7 litres et contiennent 7 litres de catalyseur. Le premier réacteur est chargé avec du catalyseur commercial vendu par la société PROCATALYSE sous la référence HMC841 et les deux autres réacteurs sont chargés avec du catalyseur commercial vendu par la société PROCATALYSE sous la référence HT308.

20

Les conditions opératoires de mise en oeuvre sont les suivantes :

-VVH globale :  $0,14 \text{ h}^{-1}$

- pression : 150 bar (15 MPa)

- recyclage d'hydrogène : 1300 litres d'hydrogène par litre de charge

25 - températures dans les réacteurs : 390-385-380 °C

Les produits liquides issus du réacteur sont fractionnés au laboratoire en une fraction essence (PI-150 °C), une fraction gazole (150-370 °C), une fraction distillat sous vide (DSV(T2), 370-550 °C) et une fraction résiduelle (RSV(T2), 550 °C).

30

Le tableau 1b donne colonne 5 les rendements et les principales caractéristiques du DSV(T2) produit et en colonne 4 celles du RSV(T2). La colonne 3 indique les caractéristiques du

résidu atmosphérique hydrotraité (RA(T2)), c'est-à-dire le mélange de RSV(T2) et de DSV(T2).

5 Le tableau 2b donne colonne 1 les rendements et les principales caractéristiques de l'essence produite et le tableau 3b donne colonne 1 les rendements et les principales caractéristiques du gazole produit.

10 On remarque par rapport au cas précédent décrit dans l'exemple 1 un niveau de conversion moins fort qui se traduit par un rendement en RSV(Sa) non converti plus élevé. Par contre, les RA(T2) et RSV(T2) produits sont de meilleure qualité. En raison de ses bonnes caractéristiques (Carbone Conradson, métaux), le RA(T2) hydrotraité est envoyé dans une unité pilote de craquage catalytique de résidus de type R2R comportant des moyens de contrôle de la température du catalyseur.

15 Cette unité pilote simule une unité industrielle de craquage catalytique de résidus en lit de catalyseur fluidisé circulant de type R2R. Il a été vérifié que cette unité pilote fournit des résultats équivalents à ceux des unités industrielles R2R.

20 Le tableau 1b donne colonne 3 les caractéristiques de la fraction RA(T2), qui forme la charge que l'on envoie dans une unité pilote de craquage catalytique de type R2R (deux régénérateurs) utilisant un catalyseur contenant 20% poids de zéolithe Y et 80 % en poids d'une matrice silice-alumine. Cette charge préchauffée à 190 °C est mise en contact en bas d'un réacteur pilote vertical avec un catalyseur régénéré chaud provenant d'un régénérateur pilote. La température d'entrée dans le réacteur du catalyseur est 780 °C. Le rapport du débit de catalyseur sur le débit de charge est de 6,1. L'apport calorique du catalyseur à 780 °C permet la vaporisation de la charge et la réaction de craquage qui est endothermique. Le temps de séjour moyen du catalyseur dans la zone réactionnelle est d'environ 2 secondes. La pression opératoire est 1,8 bar absolu. La température du catalyseur mesurée à la sortie du réacteur en lit fluidisé entraîné ascendant (riser) est 517 °C. Les hydrocarbures craqués et le catalyseur sont séparés grâce à des cyclones situées dans une zone de désengagement (strippé) où le catalyseur est strippé. Le catalyseur qui a été coké pendant la réaction et strippé dans la zone de désengagement est ensuite envoyé dans le premier régénérateur. La teneur en coke du solide (delta coke) à l'entrée du premier régénérateur est de 1.35 %. Ce coke est brûlé en deux étapes par de l'air injecté dans chacun des régénérateurs. La combustion très exothermique élève la température du solide de 517 °C à 780 °C. Le catalyseur régénéré et chaud sort du deuxième régénérateur et est renvoyé en bas du réacteur.

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

lourd ou slurry (370 °C +). Les tableaux 2b colonne 2 (essence) et 3b colonne 2 (gazole) donnent les rendements et les principales caractéristiques des produits obtenus.

On mélange ensuite la fraction essence récupérée par distillation de l'effluent de sortie de l'hydrotraitement et la fraction essence récupérée à partir du produit issu du craquage catalytique et on fait de même avec les deux fractions gazole. Les tableaux 2b colonne 3 (essence) et 3b colonne 3 (gazole) donnent les rendements totaux en essence et en gazole ainsi obtenu et les principales caractéristiques de ces produits.

On constate les forts rendements en essence mais des rendements moyens en gazole assortis de teneurs en soufre moyennes.

Par ailleurs, le RA(T2) hydrotraité possède des bonnes caractéristiques en termes de teneur en insolubles selon la norme IP375 (<0,1 %poids), ce qui rend possible sa valorisation comme fioul lourd sans fluxage complémentaire, contrairement au cas de l'exemple précédent où un fluxage aromatique était indispensable.

Tableau 1b

| Coupe                        | RSV(Sa)  | C5+       | RA(T2)    | RSV(T2)   | DSV(T2)   |
|------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                              | Safaniya | ex-Hyvahl | ex-Hyvahl | ex-Hyvahl | ex-Hyvahl |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 100,0    | 93,7      | 69,7      | 42,6      | 27,1      |
| Densité 15/4                 | 1,046    | 0,932     | 0,971     | 0,994     | 0,937     |
| Soufre % masse               | 5,39     | 0,5       | 0,7       | 0,9       | 0,29      |
| Carbone Conradson            | 24       | 6         | 8         | 13        | 0,1       |
| Asphaltènes C7<br>% masse    | 14,5     | 2         | 3         | 4,1       | 0,01      |
| NI+V ppm                     | 213      | 7         | 9         | 15        | < 1       |
| insoluble IP375              |          |           | < 0,1     |           |           |

Tableau 2b

|                              | Essence   | Essence | Essence |
|------------------------------|-----------|---------|---------|
|                              | ex-Hyvahl | ex R2R  | totale  |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 5,2       | 30,0    | 35,2    |
| Densité 15/4                 | 0,737     | 0,746   | 0,745   |
| Soufre % masse               | 0,0006    | 0,017   | 0,014   |
| Octane (RON+MON)/2           | 54        | 87      | 82      |

Tableau 3b

|                              | Gazole    | Gazole | Gazole |
|------------------------------|-----------|--------|--------|
|                              | ex-Hyvahl | ex R2R | total  |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 18,8      | 10,5   | 29,3   |
| Densité 15/4                 | 0,865     | 0,948  | 0,893  |
| Soufre % masse               | 0,02      | 0,99   | 0,37   |
| Cétane                       | 41        | 21     | 34     |

**Exemple 3 (selon l'invention)**

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

10 On traite ce résidu sous vide Safaniya dans une unité pilote comportant trois réacteurs en série : le premier réacteur fonctionne en lit bouillonnant alors que les deux derniers fonctionnent en lits fixes de catalyseur. L'écoulement des fluides est ascendant dans le premier réacteur, alors qu'il est descendant dans le deuxième et le troisième réacteur. Entre la sortie du réacteur à lit bouillonnant et l'entrée du premier réacteur à lit fixe, on a mis un filtre de 25 microns de porosité qui sert à piéger les fines de catalyseur produites dans le réacteur en lit bouillonnant.

15

Les réacteurs ont chacun un volume catalytique de 3 litres. Le premier réacteur en lit bouillonnant est chargé avec 1,5 l de catalyseur industriel spécifique pour les unités commerciales H-Oil. Les réacteurs N° 2 et 3 sont chargés chacun avec 3 l de catalyseur vendu par la société PROCATALYSE sous la référence HT308.

- 20 Les conditions opératoires de mise en oeuvre du réacteur N°1 sont les suivantes :

- VVH par rapport au réacteur :  $0,5 \text{ h}^{-1}$
- pression : 150 bar (15 MPa)
- recyclage d'hydrogène : 400 litres d'hydrogène par litre de charge
- températures dans le réacteur : 430 °C

25

Les conditions opératoires de mise en oeuvre des réacteurs N°2 et 3 sont les suivantes :

- VVH part rapport aux 2 réacteurs :  $0,25 \text{ h}^{-1}$
- pression : 150 bar (15 MPa)
- recyclage d'hydrogène : 1000 litres d'hydrogène par litre de charge

- 30 - températures dans les réacteurs : 380°C

Les produits liquides issus de l'unité pilote sont fractionnés au laboratoire en une fraction essence (PI-150 °C), une fraction gazole (150-370 °C), une fraction distillat sous vide (DSV(T3), 370-550 °C) et une fraction résiduelle (RSV(T3), 550<sup>+</sup> °C).

5 Le tableau 1c donne colonne 5 les rendements et les principales caractéristiques du DSV(T3) produit et en colonne 4 celles du RSV(T3). La colonne 3 indique les caractéristiques du résidu atmosphérique hydrotraité (RA(T3)), c'est-à-dire le mélange de RSV(T3) et de DSV(T3).

10 Le tableau 2c donne colonne 1 les rendements et les principales caractéristiques de l'essence produite, et le tableau 3c donne colonne 1 les rendements et les principales caractéristiques du gazole produit.

15 On remarque que le niveau de conversion est plus élevé que dans l'exemple 2 (lit fixe) et proche de celui de l'exemple 1 (lit bouillonnant), ce qui se traduit par un faible rendement en RSV(Sa) non converti.

Par ailleurs, les RA(T3) et RSV(T3) produits sont de meilleure qualité que dans l'exemple 1 et sont même proches des qualités obtenues dans l'exemple 2.

20

En raison de ses caractéristiques (Carbone Conradson, métaux), le RA(T3) hydrotraité peut être envoyé dans une unité pilote de craquage catalytique de résidus de type R2R comportant des moyens de contrôle de la température du catalyseur.

25 Cette unité pilote simule une unité industrielle de craquage catalytique de résidus en lit de catalyseur fluidisé circulant de type R2R. Il a été vérifié que cette unité pilote fournit des résultats équivalents à ceux des unités industrielles R2R.

Le tableau 1c donne colonne 3 les caractéristiques de la fraction RA(T3), qui forme la charge que l'on envoie dans l'unité pilote de craquage catalytique de type R2R (deux régénérateurs) utilisant un catalyseur contenant 20% poids de zéolithe Y et 80% en poids d'une matrice silice-alumine. Cette charge préchauffée à 180 °C est mise en contact en bas d'un réacteur pilote vertical avec un catalyseur régénéré chaud provenant d'un régénérateur pilote. La température d'entrée dans le réacteur du catalyseur est 780 °C. Le rapport du débit de catalyseur sur le débit de charge est de 7. L'apport calorique du catalyseur à 780 °C permet la vaporisation de la charge et la réaction de craquage qui est endothermique. Le temps de séjour moyen du catalyseur dans la zone réactionnelle est d'environ 2 secondes. La pression opératoire est 1,8 bar absolu. La température du catalyseur mesurée à la sortie du réacteur en lit fluidisé entraîné ascendant (riser) est 520°C. Les hydrocarbures craqués et le catalyseur sont séparés grâce à des cyclones situées dans une zone de désengagement (strippeur) où le catalyseur est strippé. Le catalyseur qui a été coké pendant la réaction et strippé dans la zone

30

35

40

de désengagement est ensuite envoyé dans le premier régénérateur. La teneur en coke du solide (delta coke) à l'entrée du premier régénérateur est de 1.35 %. Ce coke est brûlé en deux étapes par de l'air injecté dans chacun des régénérateurs. La combustion très exothermique élève la température du solide de 520 °C à 780 °C. Le catalyseur régénéré et  
5 chaud sort du régénérateur et est renvoyé en bas du réacteur.

Les hydrocarbures séparés du catalyseur sortent de la zone de désengagement ; ils sont refroidis par des échangeurs et envoyés dans une colonne de stabilisation qui sépare les gaz et les liquides. Le liquide (C5+) est également échantillonné puis il est fractionné dans une  
10 autre colonne afin de récupérer une fraction essence, une fraction gazole et une fraction fuel lourd ou slurry (370 °C +). Les tableaux 2c colonne 2 (essence) et 3c colonne 2 (gazole) donnent les rendements et les principales caractéristiques des produits obtenus.

On mélange ensuite la fraction essence récupérée par distillation de l'effluent de sortie de l'hydrotraitement et la fraction essence récupérée à partir du produit issu du craquage  
15 catalytique et on fait de même avec les deux fractions gazole. Les tableaux 2c colonne 3 (essence) et 3c colonne 3 (gazole) donnent les rendements totaux en essence et en gazole ainsi obtenu et les principales caractéristiques de ces produits.

Contrairement aux deux cas précédents, on constate des forts rendements à la fois en essence  
20 et en gazole, tout en ayant des qualités de produits comparables.

De plus, le RA(T3) hydrotraité possède des caractéristiques correctes en termes de teneur en insolubles selon la norme IP375 (0,15 %poids), ce qui rend possible sa valorisation comme  
25 fioul lourd sans fluxage complémentaire.

Ainsi, on voit que l'association de lits bouillonnants et de lits fixes en série permet de combiner l'avantage des deux technologies, c'est-à-dire l'obtention de forts rendements à la fois en essence et en gazole, tout en produisant un résidu stable qui peut être une bonne charge de craquage catalytique ou une base pour fioul lourd sans fluxage complémentaire.

Tableau 1c

| Coupe                        | RSV(Sa)  | C5+                 | RA(T3)              | RSV(T3)             | DSV(T3)             |
|------------------------------|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                              | Safaniya | ex-Hoil +<br>HYVAHL | ex-Hoil +<br>HYVAHL | ex-Hoil +<br>HYVAHL | ex-Hoil +<br>HYVAHL |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 100,0    | 91,8                | 54,0                | 27,3                | 26,7                |
| Densité 15/4                 | 1,046    | 0,901               | 0,965               | 0,994               | 0,937               |
| Soufre % masse               | 5,39     | 0,5                 | 0,9                 | 1,2                 | 0,5                 |
| Carbone Conradson            | 24       | 6                   | 9                   | 18,6                | 0,1                 |
| Asphaltènes C7<br>% masse    | 14,5     | 2                   | 3                   | 6                   | 0,01                |
| NI+V ppm                     | 213      | 9                   | 15                  | 30                  | < 1                 |
| insoluble IP375<br>(% poids) |          |                     | 0,15                |                     |                     |

Tableau 2c

|                              | Essence       | Essence | Essence |
|------------------------------|---------------|---------|---------|
|                              | ex-Hoil +HYVA | ex R2R  | totale  |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 8,5           | 23,2    | 31,7    |
| Densité 15/4                 | 0,720         | 0,746   | 0,739   |
| Soufre % masse               | 0,01          | 0,021   | 0,018   |
| Octane (RON+MON)/2           | 55            | 86      | 78      |

5

Tableau 3c

|                              | Gazole        | Gazole | Gazole |
|------------------------------|---------------|--------|--------|
|                              | ex-Hoil +HYVA | ex R2R | total  |
| Rendement/RSV(Sa)<br>% masse | 29,3          | 8,1    | 37,4   |
| Densité 15/4                 | 0,860         | 0,948  | 0,878  |
| Soufre % masse               | 0,03          | 1,28   | 0,30   |
| Cétane                       | 42            | 20     | 37     |

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

- 1 - Procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée contenant au moins une fraction  
5 d'hydrocarbures ayant une teneur en soufre d'au moins 0,1 % poids, une température  
initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins  
440°C caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) on traite ladite charge hydrocarbonée dans une section de traitement en présence  
10 d'hydrogène ladite section comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au  
moins un catalyseur d'hydroconversion dont le support minéral est au moins en partie  
amorphe, en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, ledit  
réacteur comportant au moins un moyen de soutirage (17) du catalyseur hors dudit réacteur  
situé à proximité du bas du réacteur et au moins un moyen d'appoint (16) de catalyseur frais  
15 dans ledit réacteur situé à proximité du sommet dudit réacteur,
- b) on envoie au moins une partie de l'effluent issu de l'étape a) dans une section  
d'élimination des particules de catalyseur contenues dans ledit effluent ladite section  
comprenant au moins un moyen d'élimination des dites particules solides et au moins un  
20 moyen de récupération d'un effluent contenant moins de particules solides que l'effluent  
issu de l'étape a).
- c) on envoie au moins une partie de l'effluent issu de l'étape b) dans une section de  
traitement en présence d'hydrogène ladite section comprenant au moins un réacteur  
25 contenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe dont le support minéral est  
au moins en partie amorphe, fonctionnant dans des conditions permettant d'obtenir un  
effluent à teneur réduite en soufre et à teneur élevée en distillat moyen.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge hydrocarbonée est choisie dans le  
30 groupe formé par les résidus atmosphériques, les résidus sous vide de distillation directe,  
les résidus sous vide issus de procédé de conversion, les huiles désasphaltées au solvant par  
exemple au propane au butane ou au pentane, les asphaltes dilués par une fraction  
hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées choisie dans le groupe formé par  
un LCO, un HCO, un DO, un VGO et un slurry, les fractions gazoles et gazoles sous vide  
35 obtenues par distillation directe et les diverses fractions d'hydrocarbures produites et  
susceptibles d'être recyclées en mélanges dans n'importe quelles proportions avec les  
charges citées précédemment.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel on ajoute une fraction  
40 d'hydrocarbures à l'effluent de l'étape b).

- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel au moins une partie de l'effluent obtenu à l'étape c) est envoyé dans une zone de distillation (étape d) ) à partir de laquelle on récupère une fraction gazeuse, une fraction carburant moteur de type essence, une fraction carburant moteur de type gazole et une fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole.
- 5 - Procédé selon la revendication 4 dans lequel la fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole obtenue à l'étape d) est envoyé dans une section de craquage catalytique (étape e) dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction slurry.
- 6 - Procédé selon la revendication 5 dans lequel au moins une partie de la fraction gazole récupérée à l'étape e) de craquage catalytique est recyclée à l'étape a) et/ou à l'étape c).
- 7- Procédé selon la revendication 5 ou 6 dans lequel l'étape e) de craquage catalytique est effectuée dans des conditions permettant de produire une fraction essence qui est au moins en partie envoyée dans la zone de stockage carburant, une fraction gazole qui est envoyée au moins en partie dans la zone de stockage gazole et une fraction slurry qui est au moins en partie envoyée dans la zone de stockage fuel lourd.
- 8- Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans lequel au moins une partie de la fraction gazole et/ou de la fraction essence obtenue à l'étape e) de craquage catalytique est recyclée à l'entrée de cette étape e).
- 9- Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 dans lequel au moins une partie de la fraction slurry obtenue à l'étape e) de craquage catalytique est recyclée à l'entrée de cette étape e).
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 4 à 9 dans lequel la fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole obtenue à l'étape d) ou f) est au moins en partie renvoyée soit à l'étape a) d'hydroconversion, soit à l'étape c) d'hydrotraitement, soit dans chacune de ces étapes.
- 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il comprend une étape a1) entre l'étape a) et l'étape b) dans laquelle on scinde le produit issu de l'étape a) en une fraction liquide lourde qui est envoyée dans l'étape b) d'élimination des particules solides de catalyseur et en une fraction plus légère que l'on récupère.
- 12 - Procédé selon la revendication 11 dans lequel la fraction liquide plus légère que l'on récupère est envoyée dans une zone de distillation à partir de laquelle on récupère une

fraction gazeuse, une fraction carburant moteur de type essence, une fraction carburant moteur de type gazole et une fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole.

13 - Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12 dans lequel la fraction liquide plus  
5 légère que l'on récupère est envoyée dans la zone de distillation de l'étape d).

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel l'étape de séparation  
comporte l'utilisation d'au moins deux moyens de séparation en parallèle dont l'un sera  
utilisé pour effectuer la séparation pendant que l'autre sera purgé des fines retenues.

10

15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel au cours de l'étape a) le  
traitement en présence d'hydrogène est effectué sous une pression absolue de 2,5 à 35 MPa,  
à une température d'environ 330 à 550 °C avec une vitesse spatiale horaire d'environ 0,1 à  
10 h<sup>-1</sup> et la quantité d'hydrogène mélangé à la charge est d'environ 50 à 5000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

15

16- Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel l'étape c) d'hydrotraitement  
est effectuée sous une pression absolue d'environ 2 à 35 MPa, à une température d'environ  
300 à 500 °C avec une vitesse spatiale horaire d'environ 0,1 à 5 h<sup>-1</sup> et la quantité  
d'hydrogène mélangé à la charge est d'environ 100 à 5000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

20

17 - Procédé selon l'une des revendications 4 à 16 dans lequel au moins une partie de la  
fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitee obtenue à l'étape d) est envoyée dans la  
zone de stockage fuel lourd.

25 18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel la fraction carburant moteur  
de type essence et la fraction carburant moteur de type gazole obtenues à l'étape d) sont au  
moins en partie envoyées dans les zones de stockages des carburants respectifs.

FIG.1

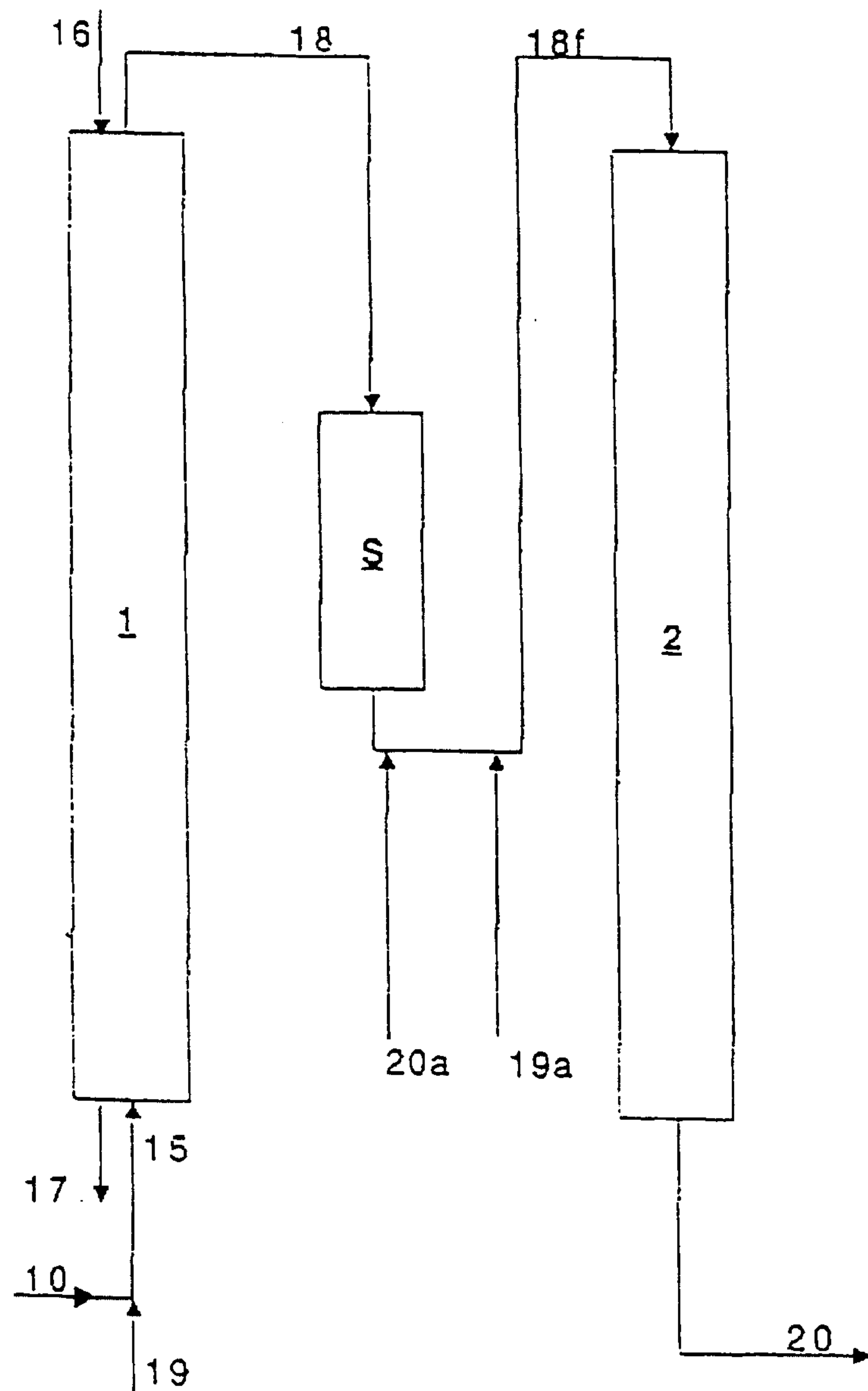


FIG.2

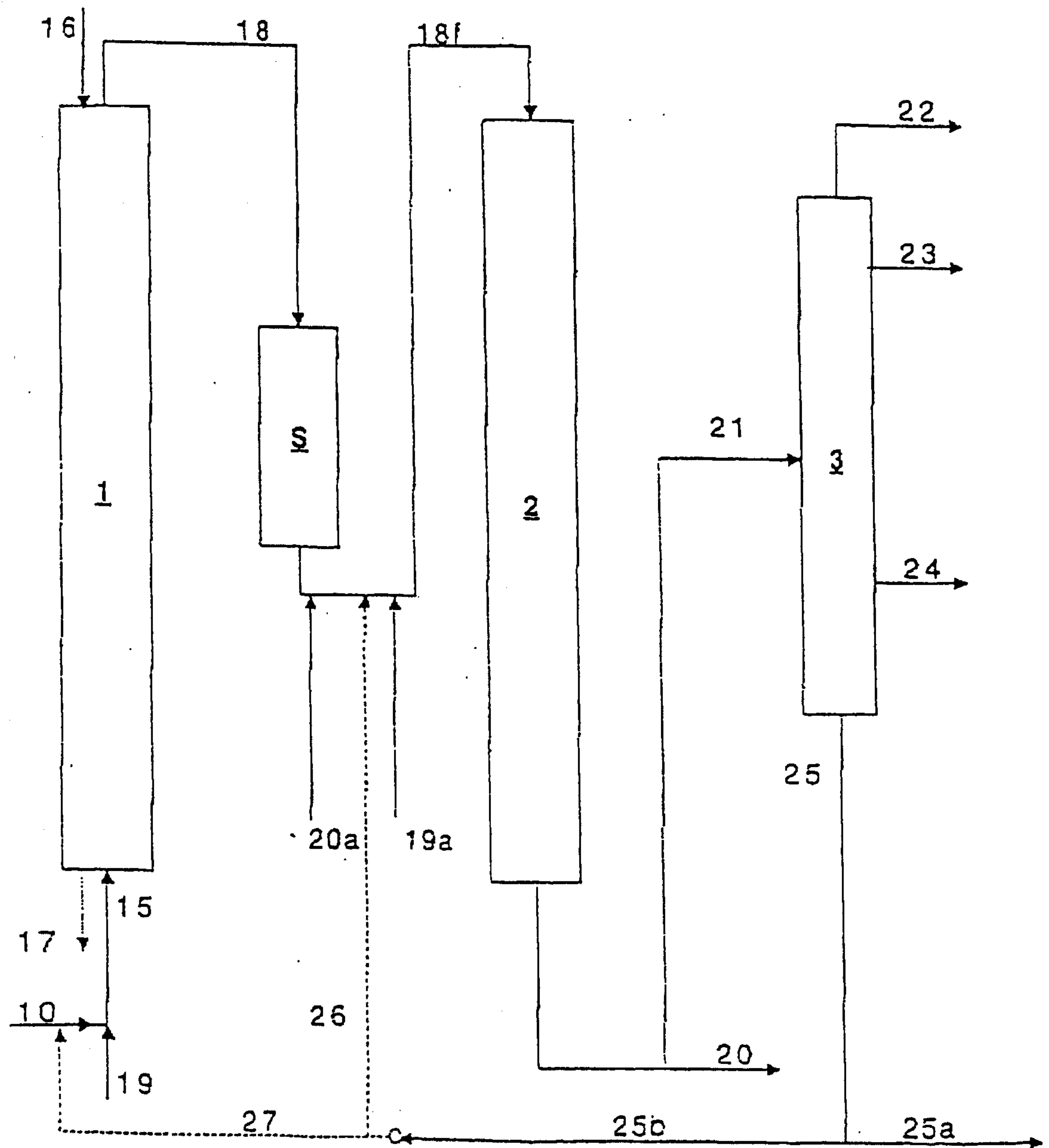


FIG.3

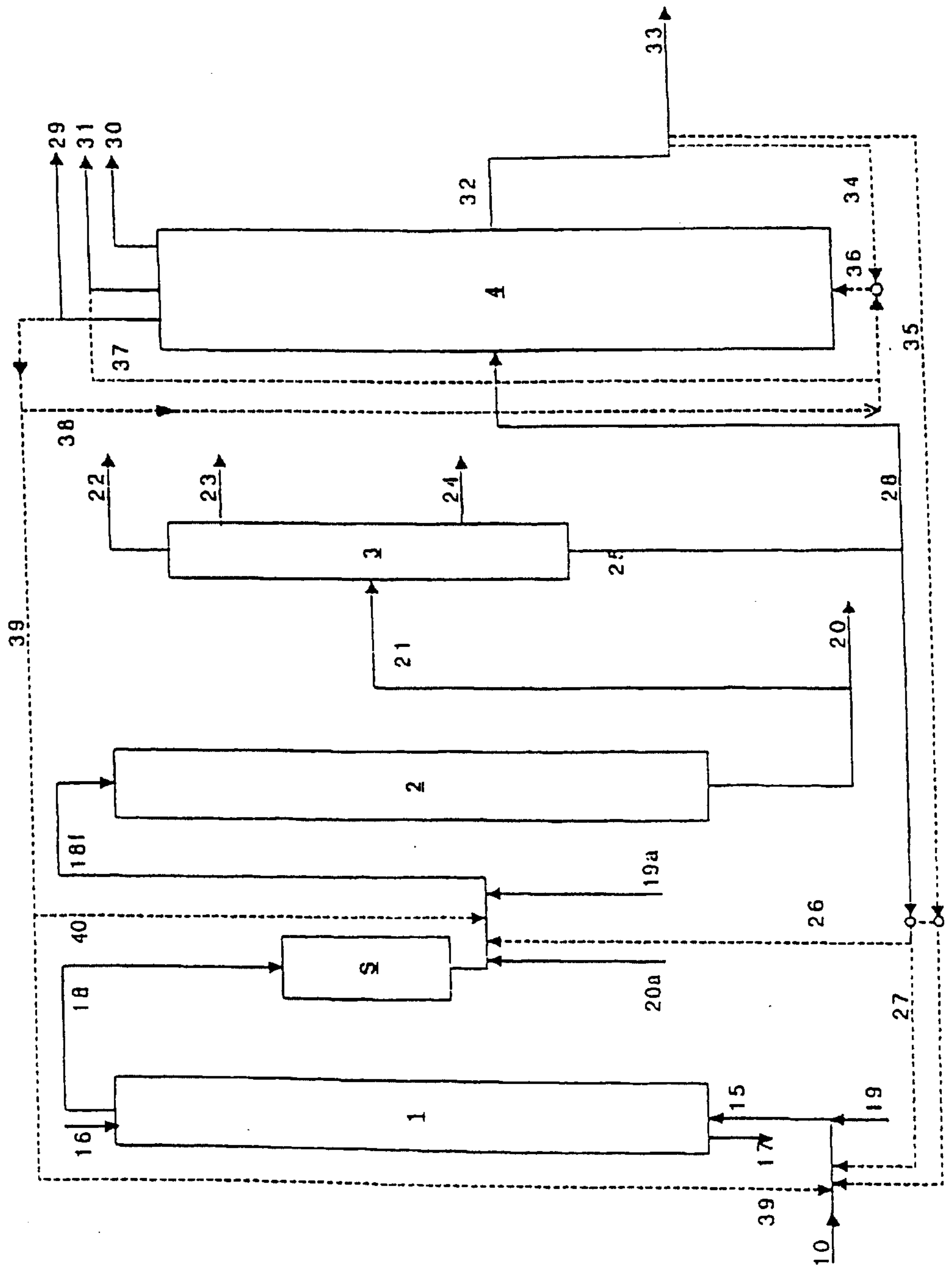


FIG.4

