



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2688843 C 2017/07/25

(11)(21) **2 688 843**

(12) **BREVET CANADIEN**  
**CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2009/12/15

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2010/06/18

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/07/25

(30) Priorité/Priority: 2008/12/18 (FR08/07.270)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 69/04* (2006.01),  
*C10C 3/06* (2006.01), *C10G 45/02* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:

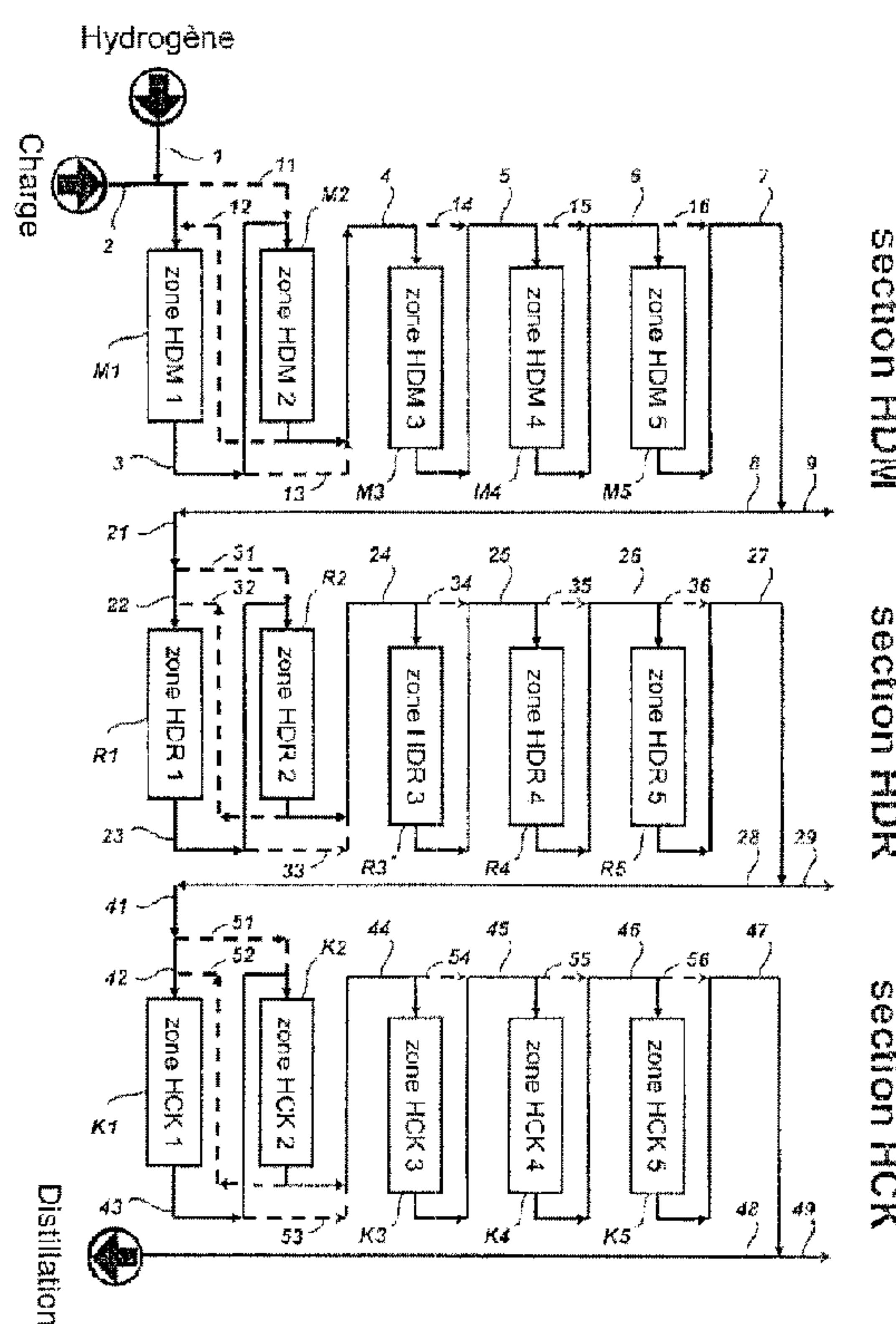
VERSTRAETE, JAN, FR;  
DULOT, HUGUES, FR;  
BERTONCINI, FABRICE, FR;  
SANCHEZ, ERIC, FR

(73) Propriétaire/Owner:  
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROCRAQUAGE INCLUANT DES REACTEURS PERMUTABLES AVEC DES CHARGES  
CONTENANT 200 PPM POIDS-2% POIDS D'ASPHALTENES

(54) Title: HYDROCRACKING PROCESS INCLUDING SWITCHABLE REACTORS WITH FEEDSTOCK CONTAINING  
220 PPM WEIGHT -2% ASPHALTENE WEIGHT



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées ayant 200ppm poids à 2% poids d'asphaltènes et/ou plus de 10ppm poids de métaux, comprenant un traitement d'hydrodémétallation en au moins 2 zones réactionnelles permutables, contenant du catalyseur d'hydrodémétallation et éventuellement du catalyseur d'hydrodéazotation, puis un traitement d'hydroraffinage pour abaisser la teneur en azote organique, suivi d'un traitement d'hydrocraquage en lit fixe et d'une étape de distillation.

**ABREGE DESCRIPTIF**

L'invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées ayant 200ppm poids à 2% poids d'asphaltènes et/ou plus de 10ppm poids de métaux, comprenant un traitement d'hydrodémétallation en au moins 2 zones réactionnelles permutables, contenant du catalyseur d'hydrodémétallation et éventuellement du catalyseur d'hydrodéazotation, puis un traitement d'hydroraffinage pour abaisser la teneur en azote organique, suivi d'un traitement d'hydrocraquage en lit fixe et d'une étape de distillation.

**PROCÉDÉ D'HYDROCRAQUAGE INCLUANT DES RÉACTEURS PERMUTABLES**  
**AVEC DES CHARGES CONTENANT**  
**200 ppm poids-2% poids D'ASPHALTENES**

La présente invention concerne le raffinage et la conversion de charges qui sont des fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autres des impuretés soufrées, azotées et métalliques. Avantageusement, ce sont les distillats sous vide et les huiles désasphaltées, en tant que charge unique ou en mélange. Les charges liquides contiennent des asphaltènes à raison d'au moins 200 ppm poids et d'au plus 10 2% poids, et/ou plus de 10 ppm poids de métaux (généralement nickel et vanadium).

Le brevet FR 2 840 621 décrit un procédé pour l'hydrocraquage de charges typiques qui contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C. De préférence, ces charges typiques ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C. La teneur en azote des charges hydrocarbonées traitées dans le procédé classique est usuellement supérieure à 500 ppm poids. Généralement, la teneur en soufre est comprise entre 0,01 et 5 %poids et la teneur en métaux est inférieure à 5 ppm poids. La teneur en asphaltènes est inférieure à 200 ppm poids. Les contraintes de pureté de la charge sont imposées par la stabilité des lits catalytiques mis en oeuvre afin de pouvoir respecter une durée de cycle économiquement intéressante d'environ 3 ans.

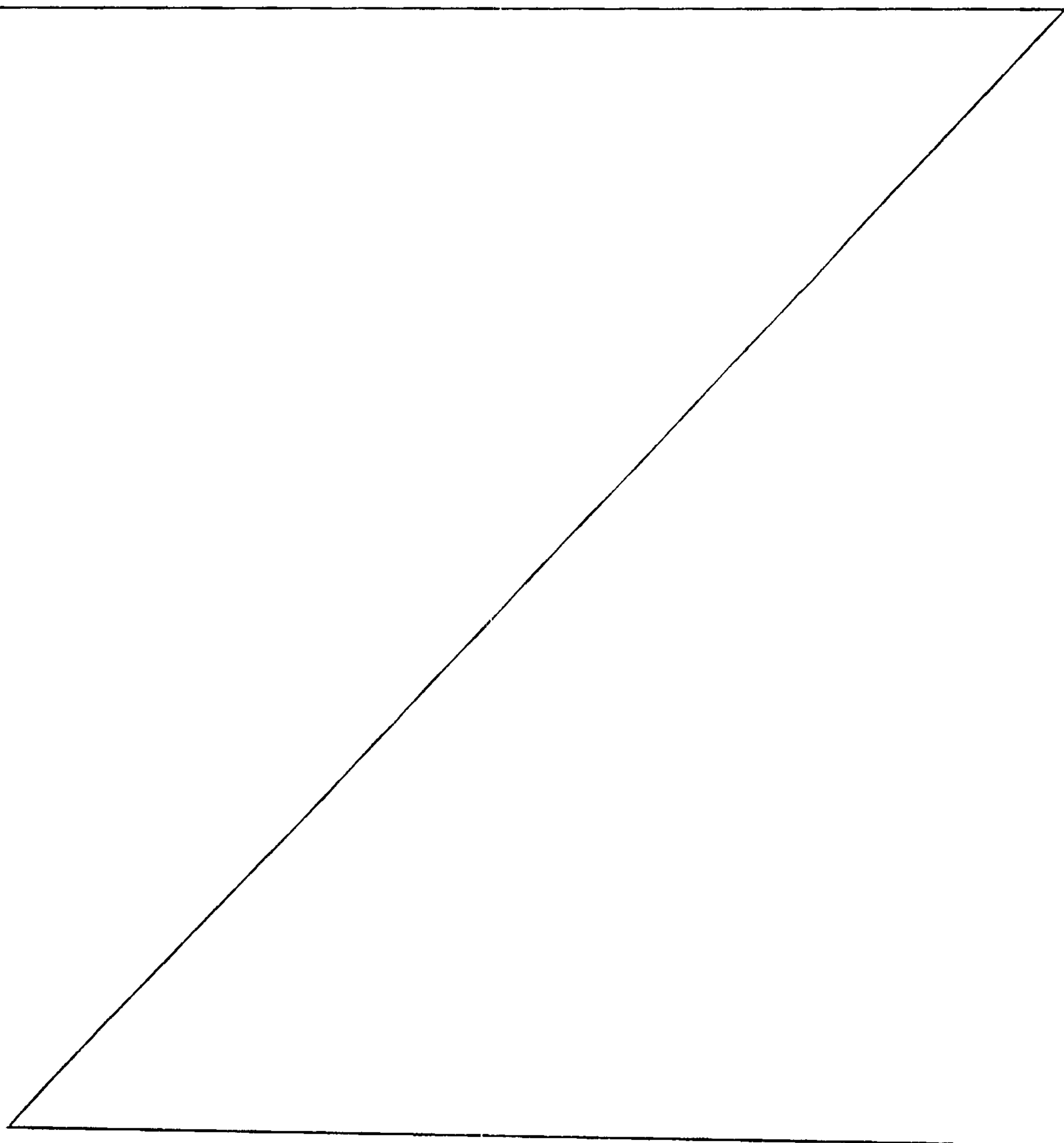
Les charges traitées sont par exemple des distillats sous vide, des huiles désasphaltées, des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, des bases d'huiles, etc.

Le traitement de ce type de charges se fait donc actuellement dans des procédés à lits fixes. Dans ces procédés à lits fixes, la charge circule à travers plusieurs lits

1a

catalytiques disposés en série, dans un ou plusieurs réacteurs, le ou les premiers lits catalytiques fonctionnant comme lit de garde et étant utilisés pour y réaliser surtout l'hydrodémétallation (HDM) de la charge ainsi qu'une partie de l'hydroraffinage, le ou les lits catalytiques suivants étant utilisés pour réaliser l'hydroraffinage profond (HDR) de la charge, et en particulier l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrodésulfuration (HDS), avant de réaliser l'hydrocraquage de la charge dans le ou les derniers lits

---



catalytiques. Les effluents soutirés après le dernier lit catalytique sont ensuite fractionnés pour produire différentes coupes pétrolières.

Le procédé préconisé consiste donc à utiliser en amont de la section 5 d'hydrocraquage (utilisant un catalyseur zéolithique, amorphe ou mixte) une section d'hydroraffinage sur catalyseur amorphe d'acidité faible.

Bien qu'utilisant les meilleurs systèmes catalytiques, on s'aperçoit que la durée 10 d'opération peut être réduite de façon importante lors de l'utilisation de charges contenant plus de 200 ppm en poids d'asphaltènes et/ou plus de 10 ppm poids de métaux. En effet, les catalyseurs se chargent rapidement en métaux et donc se désactivent. Ceci conduit à une diminution des performances en démétallation et en désasphalténisation, ce qui mène à une désactivation accélérée des catalyseurs 15 d'hydroraffinage et d'hydrocraquage. Pour compenser cette désactivation, on peut augmenter les températures, mais ceci favorise la formation de coke et l'augmentation des pertes de charge. Il s'en suit que l'on est conduit à arrêter l'unité 20 d'hydrocraquage au minimum tous les 6 à 10 mois pour remplacer les lits catalytiques désactivés ou colmatés, cette opération pouvant durer plus d'un mois ce qui réduit d'autant le facteur opératoire de l'unité.

20

D'une façon générale, le traitement des charges à teneur en asphaltènes supérieure à 200 ppm poids, comme les huiles désasphaltées lourdes et les distillats sous vide en provenance de procédés thermiques et/ou d'hydroconversion tel que les 25 procédés d'hydroconversion de résidus en lit fixe (Hyvahl par exemple), en lit bouillonnant (H-Oil par exemple) ou en mode slurry (HDH+ par exemple) nécessitent un prétraitement conséquent.

Selon d'état de l'art antérieur, un tel traitement de charges conduirait à modifier de 30 façon indépendante et/ou cumulé la vitesse volumique horaire (VVH), ou d'une façon générale les conditions opératoires du procédé comme la température et le niveau de pression partielle d'hydrogène. Ces modifications de conditions opératoires et/ou

de design du procédé impacteraient grandement les investissements et le coût opératoire afin de respecter la même durée de cycle du procédé industriel.

La présente invention propose de s'affranchir d'un tel changement de conditions opératoires tout en respectant une durée de cycle du procédé d'hydrocraquage équivalente au traitement de charge typique pour l'hydrocraquage.

Dans le brevet EP 1,343,857 qui concerne le traitement de charges variées allant de distillats aux résidus, les teneurs en métaux sont de 1 à 1500 ppm poids en général et les teneurs en asphaltènes peuvent aller au delà de 2% poids dans le cas de résidus. Le traitement consiste en une hydrodémétallation (HDM) suivie d'une hydrodésulfuration (HDS), la(les) zone(s) d'HDM étant précédée(s) d'au moins deux zones de garde chargées de catalyseur de type HDM et régénérables. Après régénération in-situ du catalyseur d'une zone de garde, celle-ci est reconnectée de la même façon qu'initialement (mode appelé ici "simple") ou dans un ordre différent (mode appelé ici "échangé").

Avec la présente invention, le traitement direct de charges contenant des teneurs très supérieures aux spécifications classiques pourra être réalisé; ces charges pourront être traitées seules ou en mélange, tout en conservant une durée de cycle classique.

Les charges pouvant être traitées selon l'invention renferment habituellement au moins 200 ppm en poids et au plus 2% poids d'asphaltènes, et/ou plus de 10 ppm poids de métaux (nickel et vanadium).

L'objectif de l'hydrocraquage catalytique de ces charges est à la fois de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement leur teneur en métaux, soufre, azote et autres impuretés tout en améliorant le rapport hydrogène sur carbone (H/C) et tout en les transformant plus ou moins partiellement en coupes plus légères, les différents effluents ainsi obtenus pouvant servir de bases à la production d'essence, de gazole,

et de fioul de bonne qualité, ou de charges pour d'autres unités de raffinage, comme le craquage catalytique de distillats sous vide ou le craquage catalytique de résidus.

Le problème posé par l'hydrocraquage catalytique de ces charges à forte teneur en asphaltènes est complexe : d'une part, les composés azotés contenus dans ces charges inhibent fortement l'activité catalytique des catalyseurs d'hydrocraquage proprement dit, en général des catalyseurs zéolithiques, amorphes ou mixtes; d'autre part, les asphaltènes et métaux contenus dans ces charges se déposent petit à petit sur le catalyseur sous forme de coke et de sulfures de métaux, et désactivent et colmatent rapidement le système catalytique, ce qui nécessite un arrêt pour son remplacement. De plus, ces produits inhibent la réaction d'hydrodéazotation (HDN).

Les procédés d'hydrocraquage catalytique de ce type de charges doivent donc être conçus de façon à permettre un cycle d'opération le plus long possible sans arrêter l'unité, l'objectif étant d'atteindre un cycle d'opération de 3 ans.

On a constaté que le procédé de l'invention permet d'allonger considérablement la durée de cycle avec des performances élevées d'hydroraffinage et d'hydrocraquage tout en conservant la stabilité des produits.

Le procédé de la présente invention opère avec un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe. La charge lourde d'hydrocarbures contenant au moins 200 ppm poids et au plus 2% poids d'asphaltènes, et/ou plus de 10 ppm poids de métaux (en général nickel et vanadium) est traitée dans une section d'hydrodémétallation, puis dans une section d'hydroraffinage profond, suivie d'une section d'hydrocraquage proprement dit.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant 200 ppm à 2% poids d'asphaltènes, et/ou plus de 10 ppm poids de métaux, dans lequel :

- ladite charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation entre 300°C et 450°C, sous une pression totale de 50 à 300 bars, et avec un rapport hydrogène/hydrocarbures entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, ledit traitement étant effectué dans au moins 2 zones réactionnelles permutoables contenant chacune au moins un catalyseur d'hydrodémétallation et contenant

éventuellement un catalyseur d'hydrodéazotation, puis au moins une partie de l'effluent, qui est au moins en partie démétallisé et éventuellement en partie déazoté, est hydroraffinée dans une section d'hydroraffinage contenant au moins un catalyseur d'hydrotraITEMENT pour abaisser la teneur en azote organique en dessous de 20ppm poids, l'hydroraffinage étant effectué à une température entre 300°C et 450°C, sous une pression totale de 50 à 300 bars, avec un rapport hydrogène/hydrocarbures entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,

- puis au moins une partie de l'effluent qui est au moins en partie déazoté est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe, entre 300°C et 450°C, sous une pression totale de 50 à 300 bars, et un rapport hydrogène/ hydrocarbures entre 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 3000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,
- puis une partie au moins de l'effluent hydrocraqué est distillée par distillation atmosphérique pour obtenir au moins une coupe gazole, une coupe naphta et un résidu atmosphérique, ledit résidu étant éventuellement au moins en partie distillé sous vide pour obtenir au moins un distillat sous vide et un résidu sous vide.

On utilise avantageusement des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque type de réaction (dans chaque section), sous les conditions opératoires appropriées à chaque type de réaction.

Les charges Les charges entrant dans la section HDM pouvant être traitées selon l'invention renferment habituellement au moins 200 ppm poids (souvent au moins 300 ppm, voire au moins 500ppm, ou encore au moins 1000ppm) et au plus 2% poids d'asphaltènes (souvent au plus 1% poids), et/ou plus de 10 ppm poids de métaux (généralement plus de 10ppm pds de Ni+V).

---

- Ce sont des fractions d'hydrocarbures contenant entre autres des impuretés soufrées, azotées, oxygénées et métalliques (le plus souvent nickel et vanadium). Le procédé de l'invention convient particulièrement bien pour les huiles désasphaltées et les distillats sous vide, pris seuls ou en mélange, mais d'autres charges 5 correspondant aux critères asphaltènes et métaux ci-dessus conviennent. Ces autres charges peuvent être par exemple des mélanges de charges. Ainsi la charge (le plus souvent un distillat sous vide (VGO) et/ou une huile désasphaltée (DAO)) peut être mélangée avec les effluents issus d'unités de conversion.
- 10 Plus particulièrement, ces charges externes (provenant d'autres unités, comme, par exemple, une unité de craquage thermique, une unité de craquage catalytique, une unité de cokéfaction, et/ou une unité de liquéfaction du charbon) peuvent être ajoutées à une charge fraîche et traitées dans la procédé selon l'invention tant que le mélange correspond aux critères asphaltènes et/ou métaux ci-dessus.
- 15

#### La section d'hydrodémétallation (HDM)

Elle reçoit la charge à traiter telle que définie précédemment par sa teneur en asphaltènes et métaux.

- 20 Pour réaliser l'hydrodémétallation, le catalyseur idéal d'hydrodémétallation doit être apte à traiter les asphaltènes de la charge, tout en ayant un haut pouvoir démétallant associé à une haute capacité de rétention en métaux et une grande résistance au cokage. Les catalyseurs habituellement utilisés contiennent des métaux des groupes VIII et VIB déposés sur un support amorphe, le plus souvent de l'alumine, et 25 présentent un volume macroporeux qui est plus ou moins élevé selon le degré d'impuretés (asphaltènes, métaux, ...) de la charge à traiter. La demanderesse a développé de tels catalyseurs sur des supports macroporeux particuliers tels que ceux décrits par exemple dans les brevets EP-B-98764, EP-B-113297 et EP-B-113284, qui lui confèrent précisément les qualités recherchées pour réaliser ces 30 transformations :

- Taux de démétallation d'au moins 10 % jusqu'à 95 %,

- Volume macroporeux (pores de diamètre >25 nm) supérieur à 5 % du volume poreux total,
- Capacité de rétention en métaux généralement supérieure à 10 % par rapport au poids du catalyseur neuf, ce qui permet d'obtenir des cycles d'opération plus longs,
- Grande résistance au cokage même à des températures supérieures à 390°C ce qui contribue à l'allongement de la durée des cycles souvent limités par l'augmentation de la perte de charge et la perte d'activité dues à la production de coke.

10

Des catalyseurs efficaces pour la section HDM peuvent être achetés auprès des fournisseurs connus de l'homme de l'art tels que, entre autres et en fonction des caractéristiques de la charge, les catalyseurs HMC841, HMC845, HMC945, HMC868, HF858, HM848 commercialisés par la société AXENS, par exemple.

15

De façon particulièrement avantageuse, la section d'hydrodémétallation comprend une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'HDM dont le diamètre moyen décroît dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur de diamètre moyen le plus élevé reçoit la charge, et elle traverse des catalyseurs de diamètre moyen de plus en plus réduit.

Avantageusement, les différents catalyseurs de la section d'HDM ont également des activités différentes, en modifiant la matrice (en variant entre autres le support utilisé, la porosité, la surface spécifique, ...) et/ou la formulation catalytique (en variant entre autres les métaux actifs, les teneurs en métaux actifs, les types de dopants, les teneurs en dopants, ...).

Avantageusement, la section d'HDM opère avec une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'hydrodémétallation, dont l'activité augmente dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur ayant l'activité la plus faible reçoit la charge, et elle traverse les catalyseurs ayant une activité de plus en plus importante.

De façon avantageuse, pour améliorer la déazotation, chacune des zones réactionnelles permutables de la section d'hydrodémétallation contient du catalyseur d'hydrodémétallation et du catalyseur d'hydrodésazotation.

5 Très avantageusement, l'invention propose d'utiliser pour les zones réactionnelles d'HDM et d'HDR un système catalytique particulier (appelé ici "grading") qui sera décrit plus loin en liaison avec la section d'hydroraffinage profond.

La section HDM peut être divisée en plusieurs zones réactionnelles. On entend par 10 "zones réactionnelles", un ou plusieurs réacteurs ou un ou plusieurs lits catalytiques situés dans un même réacteur. On entend par "zones réactionnelles permutables" au moins deux réacteurs permutables. Dans le texte, on appellera "zones réactionnelles court-circuitables", des zones court-circuitables (by-pass) non permutables.

15

Dans le procédé de l'invention, la section HDM comprend au moins 2 zones réactionnelles permutables, éventuellement suivies d'une ou plusieurs zones réactionnelles HDM de finition.

20 Avantageusement, la section d'HDM est composé d'au moins 2 zones réactionnelles permutables contenant au moins un lit de catalyseur assurant à la fois l'hydrodémétallation et une partie de l'hydrodésazotation.

Selon l'invention, la charge est traitée dans au moins 2 zones réactionnelles permutables d'hydrodémétallation contenant chacune au moins un catalyseur d'hydrodémétallation, et contenant éventuellement un catalyseur de déazotation, et 25 disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après :

30 a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

- b) une étape, durant laquelle au moins une des zones réactionnelles permutables est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,
- 5 c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensemble, les zones réactionnelles dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées, soit dans leurs positions initiales (mode dit "simple"), soit dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutables (mode dit "échangé"), et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de
- 10 colmatage de l'une des zones réactionnelles.

De préférence, la section HDM fonctionne avec des zones réactionnelles en mode échangé, dans lequel la zone réactionnelle dont le catalyseur a été remplacé ou régénéré est reconnecté de façon à se trouver en dernière position (selon le sens de 15 l'écoulement de la charge) dans la série des zones réactionnelles permutables de la section HDM. Cette disposition avantageuse permet d'améliorer le facteur opératoire de l'unité et la durée de cycle du procédé.

Selon un autre mode de réalisation, la section HDM comprend au moins 2 zones 20 réactionnelles en parallèle, dont une partie est en fonctionnement alors que l'autre partie est en régénération ou en remplacement de catalyseur; le procédé n'opérant en fonctionnement normal que sur une partie des zones réactionnelles.

Selon une disposition avantageuse, éventuellement combinée aux dispositions 25 précédentes, chacune des zones réactionnelles permutables et/ou des zones réactionnelles d'HDM de finition contiennent également au moins un catalyseur d'hydrodéazotation. Celui-ci peut être identique ou différent de celui de la section d'hydroraffinage profond. Les catalyseurs d'hydrodéazotation sont décrits ci-après dans la section d'hydroraffinage profond.

30

Les conditions opératoires pour réaliser l'HDM sont en général des températures entre 300°C et 450°C, préférentiellement entre 360°C et 420°C, des pressions

totales de 50 à 300 bars, de préférence entre 80 et 180 bars et des rapport hydrogène sur hydrocarbures entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, préférentiellement entre 500 et 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Les conditions de fonctionnement des différentes zones réactionnelles d'HDM peuvent être différentes entre elles.

5

#### La section d'hydroraffinage (HDR)

Au moins une partie (et en général la totalité) de l'effluent issu de la section d'HDM est envoyée dans la section d'HDR. En général, elle est envoyée directement, sans séparation de la phase gazeuse, mais une séparation, par exemple par flash, est tout à fait envisageable.

10

La section d'HDR comprend au moins une zone réactionnelle contenant au moins un catalyseur d'hydroraffinage ayant de préférence une forte activité pour l'hydrodésazotation.

15

De la même façon que pour la section d'HDM, on pourra prévoir plusieurs zones réactionnelles. On pourra ensuite déconnecter une ou plusieurs des zones réactionnelles pour remplacer ou régénérer le(s) catalyseur(s) qu'elles contiennent et les reconnecter en mode simple ou en mode échangé avec la procédure décrite 20 précédemment.

25

Pour promouvoir l'hydroraffinage (principalement l'HDS et l'HDN), les catalyseurs doivent avoir un fort pouvoir hydrogénant de façon à réaliser un raffinage profond des produits : déazotation, désulfuration, et éventuellement poursuite de la démétallation et l'abaissement de la teneur en asphaltènes. Les catalyseurs d'hydroraffinage peuvent être choisis parmi les catalyseurs couramment utilisés dans ce domaine. Le catalyseur d'hydroraffinage peut, de préférence, comprendre une matrice, au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique.

30

La matrice peut être constituée par des composés, utilisés seuls ou en mélange, tels que l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles (choisies

par exemple parmi les argiles naturelles telles que le kaolin ou la bentonite), la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les aluminates. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, 5 par exemple l'alumine gamma.

L'élément hydro-déshydrogénant peut être choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non noble de la classification périodique. 10 De préférence, l'élément hydro-déshydrogénant est choisi dans le groupe formé par le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. De manière plus préférée, l'élément hydro-déshydrogénant comprend au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble. Cet élément hydro-déshydrogénant peut, par exemple, comprendre une combinaison d'au moins un élément du groupe VIII (Ni, 15 Co) avec au moins un élément du groupe VIB (Mo, W).

De préférence, le catalyseur d'hydroraffinage comprend, en outre, au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium. En particulier, le catalyseur d'hydroraffinage peut 20 comprendre, comme éléments dopants, du bore et/ou du silicium, avec éventuellement en plus du phosphore. Les teneurs en bore, silicium, phosphore sont généralement comprises entre 0,1 et 20% poids, de préférence 0,1 et 15% poids, de manière plus préférée entre 0,1-10% poids.

25 Le catalyseur d'hydroraffinage peut avantageusement comprendre du phosphore. Ce composé apporte entre autres deux avantages principaux au catalyseur d'hydroraffinage, un premier avantage étant une plus grande facilité de préparation dudit catalyseur, lors notamment de l'imprégnation de l'élément hydro-déshydrogénant, par exemple à partir de solutions à base de nickel et de 30 molybdène. Un deuxième avantage apporté par ce composé est une augmentation de l'activité en hydrogénéation du catalyseur.

Le catalyseur d'hydroraffinage peut comprendre en outre au moins un élément du groupe VIIA (chlore, fluor préférés), et/ou au moins un élément du groupe VIIIB (manganèse préféré), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).

5

Dans un catalyseur d'hydroraffinage préféré, la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 2% (de préférence 5%) et 40 % en poids, de préférence entre 3% (de préférence 7%) et 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 compris entre 20 et 1,25, de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore  $P_2O_5$  peut être inférieure à 15 % en poids, de préférence inférieure à 10 % poids. Les supports préférés sont l'alumine ou la silice-alumine contenant 5-95%  $SiO_2$ , pris seuls ou en mélange avec une zéolite.

15

Dans un autre catalyseur d'hydroraffinage comprenant du bore et/ou du silicium, de préférence du bore et du silicium, ledit catalyseur comprend généralement, en % en poids par rapport à la masse totale dudit catalyseur,

- de 1 à 99%, de préférence de 10 à 98% et de manière plus préférée de 15 à 95% d'au moins une matrice,
- de 3 à 60%, de préférence, de 3 à 45% et, de manière plus préférée de 3 à 30% d'au moins un métal du groupe VIB,
- éventuellement de 0 à 30%, de préférence de 0 à 25% et, de manière plus préférée de 0 à 20% d'au moins un métal du groupe VIII,
- de 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et, de manière plus préférée
- de 0,1 à 10% de bore et/ou de 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière plus préférée de 0,1 à 10% de silicium,
- éventuellement de 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et, de manière plus préférée de 0,1 à 10% de phosphore, et
- éventuellement de 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et, de manière plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, par exemple le fluor.

Dans un autre catalyseur d'hydroraffinage, ledit catalyseur comprend :

- entre 1 et 95% en poids (% oxyde) d'au moins une matrice, de préférence l'alumine,
- 5 - entre 5 et 40% en poids (% oxyde) d'au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble,
- entre 0 et 20%, de préférence entre 0,1 et 20% en poids (% oxyde) d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium,
- 10 - entre 0 et 20% en poids (% oxyde) d'au moins un élément du groupe VIIIB (manganèse par exemple),
- entre 0 et 20% en poids (% oxyde) d'au moins un élément du groupe VIIA (fluor, chlore par exemple), et
- entre 0 et 60% en poids (% oxyde) d'au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple).

15

D'une façon générale, on préfère des catalyseurs d'hydroraffinage ayant des rapports atomiques suivants:

- un rapport atomique métaux du groupe VIII/métaux du groupe VIB allant de 0 à 1,
- 20 - lorsque B est présent, un rapport atomique B/métaux du groupe VIB allant de 0,01 à 3,
- lorsque Si est présent, un rapport atomique Si/métaux du groupe VIB allant de 0,01 à 1,5,
- lorsque P est présent, un rapport atomique P/métaux du groupe VIB allant de 25 0,01 à 1, et
- un rapport atomique éléments du groupe VIIA/métaux du groupe VIB allant de 0,01 et 2.

30 Les catalyseurs d'hydroraffinage particulièrement préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formé par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor.

Les catalyseurs d'hydroraffinage décrits ci-dessus sont donc utilisés lors de l'étape d'hydroraffinage, souvent appelée étape d'hydrotraitement.

- 5 La demanderesse a également développé de tels catalyseurs. Citons par exemple les brevets tels que ceux décrits dans les brevets FR2904243, FR2903979, EP1892038.

De tels catalyseurs efficaces pour la section HDR peuvent être achetés auprès des 10 fournisseurs connus de l'homme de l'art tels que, entre autres et en fonction des caractéristiques de la charge, les catalyseurs des séries HR 300 (HR348, HR360 par exemple), HR 400 (HR448, HR468 par exemple) et HR 500 (HR526, HR538, HR548, HR558, HR 562, HR568, et HRK558 par exemple) commercialisés par la société 15 AXENS. Le choix du type de catalyseur est opéré par l'homme de l'art selon la nature du support et de la formulation catalytique dont les termes généraux ont été décrits précédemment.

De façon particulièrement avantageuse, les différents catalyseurs de la section 20 d'HDR ont également des activités différentes, en modifiant la matrice (en variant entre autres le support utilisé, la porosité, la surface spécifique, ...) et/ou la formulation catalytique (en variant entre autres les métaux actifs, les teneurs en métaux actifs, les types de dopants, les teneurs en dopants, ...). En effet, la section d'HDR opère avec une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'hydroraffinage, dont l'activité augmente dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres 25 termes, le catalyseur ayant l'activité la plus faible reçoit la charge, et elle traverse les catalyseurs ayant une activité de plus en plus importante.

Avantageusement, la section d'HDR opère avec une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'hydroraffinage, dont le diamètre moyen décroît dans le sens de 30 l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur de diamètre moyen le plus élevé reçoit la charge, et elle traverse des catalyseurs de diamètre moyen de plus en plus réduit.

L'inconvénient des catalyseurs à haut pouvoir hydrogénant est qu'il se désactive rapidement en présence de métaux ou de coke. En effet, de part sa plus faible rétention en métaux, la performance en hydrodésazotation décroît rapidement avec 5 le dépôt des métaux. C'est pourquoi l'association d'un ou plusieurs catalyseurs appropriés réalisant l'HDM, apte à fonctionner à température relativement élevée pour réaliser l'essentiel de la désasphalténisation et de la démétallation, avec un ou plusieurs catalyseurs appropriés réalisant l'HDR permet d'opérer l'HDR à des températures relativement basses, parce que les catalyseurs d'HDR sont protégés 10 des métaux et des autres impuretés par la section d'HDM; ainsi on réalise hydrogénéation profonde et une limitation du cokage.

#### Association des zones d'HDM et d'HDR dans un système catalytique particulier

De préférence, les zones d'HDM et d'HDR opèrent avec un système catalytique 15 particulier (appelé ici "grading") qui comprend au moins deux catalyseurs, l'un pour l'hydrodémétallation et l'autre pour l'hydroraffinage,

- lesdits catalyseurs comprennent au moins un support constitué d'un oxyde réfractaire poreux, au moins un métal du groupe VIB, et au moins deux métaux du groupe VIII, dont l'un est le promoteur majoritaire appelé VIII-1 et le ou les autres sont appelés co-promoteur VIII-i avec i compris entre 2 et 5 ,et dans ces catalyseurs, les éléments du groupe VIII sont présents dans les proportions définies par le rapport atomique  $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$  compris entre 0,5 et 0,85 et au moins un catalyseur d'hydrodémétallation et au moins un catalyseur d'hydroraffinage présentent un rapport atomique identique.
- le(s) catalyseur(s) d'hydrodémétallation ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB comprise entre 2 et 9% poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII, est comprise entre 0,3 et 2% poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur,
- le(s) catalyseur(s) d'hydroraffinage ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB strictement supérieure à 9 et inférieure à 17% poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du

catalyseur, et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII est strictement supérieure à 2 et inférieure à 5% poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur.

5 Avantageusement, ledit système catalytique comporte des catalyseurs d'HDM présentant un volume macroporeux (pores de diamètre >25nm) supérieur à 5 % du volume poreux total (VPT). Avantageusement, ledit système catalytique comporte des catalyseurs d'HDR présentant un volume macroporeux inférieur à 10 % du volume poreux total (VPT).

10

Dans un mode de réalisation avantageux, ledit système catalytique est utilisé sur la ou les première(s) zone(s) réactionnelles(s) permutable(s) d'entrée de la section HDM et sur la ou les première(s) zone(s) réactionnelles(s) d'entrée de la section HDR. Le plus souvent il est utilisé sur les 2 zones réactionnelles permutable(s) de la section 15 d'HDM (qui de préférence ne comprend pas d'autres zones).

La section d'HDR comporte généralement une ou des zones réactionnelles court-circuitables qui sont en aval des zones réactionnelles contenant ledit système catalytique, et qui, de préférence contiennent un ou des catalyseurs ayant des 20 teneurs en métaux supérieures à celles dudit système catalytique ; ces catalyseurs sont ceux énumérés ci-dessus dans la description des catalyseurs d'HDR. Cette disposition avantageuse permet de pousser l'hydrodéazotation et ainsi d'améliorer la performance du catalyseur.

25 De préférence, les zones réactionnelles d'HDR sont des zones court-circuitables.

#### Conditions opératoires

Les conditions opératoires pour réaliser l'HDR sont en général des températures entre 300°C et 450°C, préférentiellement entre 360°C et 420°C, des pressions 30 totales de 50 à 300 bars, de préférence entre 80 et 180 bars et des rapport hydrogène sur hydrocarbures entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, préférentiellement

entre 600 et 1600 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Les conditions de fonctionnement des différentes zones réactionnelles d'HDR peuvent être différentes entre elles.

#### La section d'hydrocraquage (HCK)

Au moins une partie (et en général la totalité) de l'effluent issu de la section d'HDR 5 est envoyée dans la section d'HCK. En général, elle est envoyée directement, sans séparation de la phase gazeuse, mais une séparation des gaz, par exemple par flash, est tout à fait envisageable.

La teneur en azote organique de l'effluent entrant sur le catalyseur d'hydrocraquage 10 dans la section d'HCK doit être maintenue en dessous de 20ppm poids, avantageusement en dessous de 15ppm poids et de préférence en dessous de 10ppm poids. La teneur en asphaltènes est souvent inférieure à 200 ppm poids, ou mieux à 50 ppm poids.

15 La section d'HCK comprend au moins une zone réactionnelle contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage. De la même façon que pour les sections précédentes, on pourra prévoir plusieurs zones réactionnelles. On pourra ensuite déconnecter une ou plusieurs des zones réactionnelles pour remplacer ou régénérer le(s) catalyseur(s) qu'elles contiennent et les reconnecter en mode simple ou en mode 20 échangé avec la même procédure.

Les catalyseurs d'hydrocraquage doivent être des catalyseurs bifonctionnels, ayant une phase hydrogénante afin de pouvoir hydrogénier les aromatiques et réaliser l'équilibre entre les composés saturés et les oléfines correspondantes et une phase 25 acide qui permet de promouvoir les réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (généralement 100 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La 30 fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins

un métal du groupe VIB de la classification périodique tels que molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII. La demanderesse a également développé une gamme de tels catalyseurs. Citons par exemple les brevets FR 2 819 430, FR 2 846 574, FR 2 875 417, FR 2 863 913, FR 2 795 341 et FR 2 795 342.

5

Des catalyseurs efficaces pour la section HCK peuvent être achetés auprès des fournisseurs connus de l'homme de l'art tels que, entre autres et en fonction des caractéristiques de la charge et des performances souhaitées, les catalyseurs HTK758, HDK776, HDK766, HYK732, HYK752, HYK762, HYK742, HYC652,

10 HYC642 commercialisés par la société AXENS, par exemple.

Les conditions opératoires pour réaliser l'HCK sont en général des températures entre 300°C et 450°C, préférentiellement entre 360°C et 420°C, des pressions totales de 50 à 300 bars, de préférence entre 80 et 180 bars et des rapport 15 hydrogène sur hydrocarbures entre 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 3000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, de préférence entre 600 et 1600 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, et encore plus préférentiellement 1000 et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Les conditions de fonctionnement des différentes zones réactionnelles d'HDR peuvent être différentes entre elles.

20 La distillation de l'effluent hydrocraqué

Le produit issu de la section d'HCK est envoyé dans une zone de distillation comprenant au moins un ballon de flash et une distillation atmosphérique, et éventuellement une distillation sous vide. A partir de la distillation atmosphérique, on récupère au moins un distillat atmosphérique et un résidu atmosphérique.

25

Une partie du ou des distillats atmosphériques peut être avantageusement recyclée à l'entrée d'au moins une des zones réactionnelles du procédé (HDM et/ou HDR et/ou HCK), de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s), par exemple la première zone réactionnelle en fonctionnement de la section HDM.

On peut également recycler de la même façon une partie du résidu atmosphérique.

Parmi les distillats atmosphériques, on récupère le plus souvent une fraction gazole, une fraction essence et une fraction gazeuse dans la zone de distillation atmosphérique. Une partie de cette fraction gazole peut éventuellement être recyclée de la même façon que précédemment. La fraction essence est alors récupérée en totalité.

De façon avantageuse, la section d'hydrocraquage peut également être configurée selon un schéma d'hydrocraquage en deux étapes. Dans ce cas, le résidu atmosphérique sortant de la zone de distillation atmosphérique est envoyé dans une zone réactionnelle contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage, qui traite une charge qui, de façon préférée, ne contient que ce résidu atmosphérique, communément appelé fraction non-convertie. L'effluent de cette zone réactionnelle est ensuite renvoyé dans le procédé selon l'invention, de préférence directement à l'entrée de la zone de distillation. En d'autres termes, la charge est démétallisée, puis hydroraffinée et hydrocraquée dans une zone réactionnelle K et l'effluent est au moins en partie distillé en distillation atmosphérique, procédé dans lequel le résidu atmosphérique obtenu est au moins en partie hydrocraqué dans une zone réactionnelle K', différente de la zone réactionnelle K, contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage, et l'effluent obtenu est au moins en partie distillé dans la zone de distillation.

Éventuellement, au moins une partie et préférentiellement la totalité du résidu atmosphérique issu de la zone de distillation atmosphérique est envoyé dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère au moins un distillat sous vide et un résidu sous vide, qui est communément appelé huile lourde dans le domaine de l'hydrocraquage. Avantageusement, une partie d'un des distillats sous vide est recyclée de la même façon que précédemment.

Le résidu sous vide, communément appelé huile lourde, peut être envoyé au moins en partie dans la zone de stockage de la raffinerie ou dans une unité de déparaffinage (soit déparaffinage au solvant, soit déparaffinage catalytique), ou dans

une unité de craquage catalytique (seul ou de préférence en mélange), ou dans une unité de vapocraquage.

5 Au moins une partie du résidu sous vide peut également être recyclée à l'entrée d'au moins une des zones réactionnelles du procédé (HDM et/ou HDR et/ou HCK, et de préférence HDR et/ou HCK), de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s).

10 Ainsi dans une des mises en oeuvre possibles, au moins une partie de la coupe gazole et/ou du distillat sous vide et/ou du résidu atmosphérique est recyclée vers la section d'hydrodémétallation et/ou vers la section d'hydrocraquage et/ou vers la section d'hydroraffinage, généralement à l'entrée d'au moins une des zones réactionnelles du procédé (HDM et/ou HDR et/ou HCK), de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s).

15

Dans les configurations travaillant avec des recyclages, la quantité de distillat atmosphérique et/ou de distillat sous vide que l'on envoie à l'entrée d'une des zones réactionnelles du procédé représente en poids par rapport à la charge environ 1 à 60 %, de préférence 5 à 25 % et de manière plus préférée environ 10 à 20 %. Ces 20 recyclages permettent d'augmenter de façon significative le rendement, et par leur effet diluant sur les asphaltènes, les métaux et l'azote, et d'allonger la durée de vie des catalyseurs.

#### Enchaînement avec d'autres procédés

25 Huiles désasphaltées comme charge

Le procédé de l'invention est particulièrement adapté pour traiter les huiles désasphaltées. Selon un mode particulier de réalisation, un résidu atmosphérique et/ou un résidu sous vide, soit d'un pétrole brut, soit en provenance d'une autre unité, est soumis à un désasphaltage à l'aide d'un solvant par exemple un solvant hydrocarboné ou d'un mélange de solvants. Le produit désasphalté est alors 30 avantageusement au moins en partie injecté à l'entrée d'une des zones

réactionnelles du procédé selon la présente invention, en général à l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement.

Le solvant hydrocarboné utilisé le plus fréquemment est un hydrocarbure (ou un 5 mélange d'hydrocarbures) paraffinique, oléfinique ou cyclanique ayant de 3 à 7 atomes de carbone. Ce traitement est généralement effectué dans des conditions permettant d'obtenir un produit désasphalté contenant généralement moins de 1% en poids d'asphaltènes précipités par l'heptane selon la norme AFNOR NF T 60115, de préférence inférieur à 1000 ppm poids d'asphaltènes. Ce désasphaltage peut être 10 effectué en suivant la procédure décrite dans le brevet US-A-4715946 au nom de la demanderesse. Le rapport volumétrique solvant/charge sera le plus souvent d'environ 3 : 1 à environ 7 : 1 et les opérations physico-chimiques élémentaires qui composent l'opération globale de désasphaltage (mélange - précipitation, décantation de la phase asphalténique, lavage - précipitation de la phase 15 asphalténique) seront le plus souvent effectuées séparément.

Le désasphaltage pourra également comporter deux étages, chaque étage incluant les trois phases élémentaires de précipitation, décantation et lavage. Dans ce cas précis, la température préconisée dans chaque phase du premier étage est de 20 préférence en moyenne inférieure d'environ 10°C à environ 40°C à la température de chaque phase correspondante du second étage.

Les solvants que l'on utilise peuvent également être du type phénol, glycol ou alcools de C1 à C6. On utilisera cependant très avantageusement des solvants paraffiniques 25 et/ou oléfiniques ayant de 3 à 6 atomes de carbone.

Selon une variante du procédé, on envoie également au moins une partie d'une fraction gazole de distillation directe dit SR (du terme anglo-saxon Straight Run) issue du fractionnement initial du brut, à l'entrée d'une des zones réactionnelles du 30 procédé. Dans ce cas, la coupe gazole que l'on traite est le plus souvent une coupe dont le point d'ébullition initial est généralement compris entre environ 140°C et environ 260°C et de point d'ébullition final généralement compris entre environ

340°C et environ 440°C. Ces coupes gazoles ne contenant pas d'asphaltènes ni de métaux, elles permettent de diluer les charges les plus lourdes et les plus contaminées, augmentant ainsi de façon significative le rendement et allongeant, par leur effet diluant notamment sur les asphaltènes, les métaux et l'azote, la durée de 5 vie des catalyseurs. Les quantités de gazole SR alors envoyé dans le procédé selon l'invention sont incluses dans la quantité totale décrite ci-dessus.

#### Injection de charge externe

Il est également possible d'injecter, à l'entrée d'au moins un des lits catalytiques du 10 procédé, de préférence à l'entrée de la première zone en fonctionnement, au moins un gazole à point d'ébullition initial compris entre 140°C et 260°C et à point d'ébullition final compris entre 300°C et 440°C ou un gazole lourd HCO (du terme anglo-saxon Heavy Cycle Oil) de point d'ébullition initial compris entre 300°C et 450°C et de point d'ébullition final compris entre 400°C et 600°C.

15

Ce peut être un gazole issu d'une unité de d'hydrodésulfuration ou un gazole issu d'une unité d'hydroconversion de résidu atmosphérique et/ou de résidu sous vide, fonctionnant par exemple selon le procédé HYVAHL (conversion de charges lourdes en lit fixe) ou le procédé H-Oil (conversion de charges lourdes en lit bouillonnant), ou 20 encore une fraction de gazole léger issue d'une unité de craquage catalytique, le plus souvent dénommé par l'homme du métier sous les initiales LCO (du terme anglo-saxon Light Cycle Oil), ou encore une fraction gazole issue d'une unité de traitement thermique, telle que l'unité de viscoréduction ou l'unité de cokéfaction, ou encore une fraction gazole issue d'une autre unité. Ces différents gazoles sont des 25 coupes pétrolières de point d'ébullition initial généralement compris entre environ 140°C et environ 260°C et de point d'ébullition final généralement compris entre environ 300°C et environ 440°C.

Il est également possible de injecter une fraction de gazole lourd issue du craquage 30 catalytique et le plus souvent dénommé par l'homme du métier sous les initiales HCO (du terme anglo-saxon Heavy Cycle Oil), de point d'ébullition initial

généralement compris entre environ 300°C et environ 450°C et de point d'ébullition final généralement compris entre environ 400°C et environ 600°C.

### Craquage catalytique

5 Selon une variante du procédé, au moins une partie du résidu atmosphérique et/ou du distillat sous vide et/ou du résidu sous vide issu du procédé de l'invention est envoyé dans une unité de craquage catalytique, de préférence une unité de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC). A partir de cette unité de craquage catalytique, on récupère en particulier une fraction LCO ("Light Cycle Oil") et une  
10 fraction HCO ("Heavy Cycle Oil") que l'on peut envoyer au moins en partie (soit l'une, soit l'autre, soit un mélange des deux) dans le procédé selon la présente invention à l'entrée d'au moins une des zones réactionnelles du procédé (HDM et/ou HDR et/ou HCK et de préférence HDR et/ou HCK), de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s). En général, le  
15 HCO est envoyé en section HDM et le LCO en section HDR et/ou HCK. La quantité de LCO et/ou HCO alors envoyé dans le procédé selon l'invention est incluse dans la quantité totale décrite ci-dessus.

Le réacteur de craquage catalytique en lit fluidisé peut fonctionner à courant  
20 ascendant ou à courant descendant. Bien que cela ne soit pas une forme préférée de réalisation 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.  
25

### Vapocraquage

Selon une autre variante du procédé, au moins une partie du résidu atmosphérique et/ou du distillat sous vide et/ou du résidu sous vide issu du procédé de l'invention  
30 est envoyé dans une unité de vapocraquage. A partir de cette unité de vapocraquage, on récupère en particulier une fraction C5+ riche en produits aromatiques, oléfiniques et/ou dioléfiniques que l'on peut envoyer (soit directement,

soit après fractionnement par distillation, soit après extraction des aromatiques, soit après un autre traitement) au moins en partie dans le procédé selon la présente invention à l'entrée d'au moins une des zones réactionnelles du procédé (HDM et/ou HDR et/ou HCK et de préférence HDR et/ou HCK), de préférence à l'entrée de la 5 première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s). La quantité de la fraction C5+ envoyée dans le procédé selon l'invention est incluse dans la quantité totale décrite ci-dessus.

#### Modes de réalisation préférés

10 Le procédé peut opérer selon l'une des alternatives suivantes :

- les sections d'hydroraffinage et d'hydrocraquage comprennent des zones réactionnelles permutables.
- toutes les sections comprennent des zones réactionnelles permutables et des zones réactionnelles court-circuitables,
- 15 - la section d'hydrométallation comprend les zones réactionnelles permutables et également au moins une zone réactionnelle court-circuite, les sections HDR et HCK sont constituées de zones réactionnelles court-circuitables et au moins l'une desdites zones dans la section HDR et dans la section HCK n'est pas circuitée.
- 20 - la section d'hydrométallation comprend uniquement les zones réactionnelles permutables (de préférence 2) et les sections d'hydroraffinage et d'hydrocraquage comportent une seule zone réactionnelle non court-circuitee.

25 Dans un des modes de réalisation du procédé de l'invention, les sections d'hydroraffinage et d'hydrocraquage comprennent également des zones réactionnelles permutables; en particulier toutes les sections sont constituées de zones réactionnelles permutables. Ainsi, chaque section (la section d'HDM, d'HDR et d'HCK) comprend au moins deux zones réactionnelles permutables, contenant chacune au moins un catalyseur, et disposées en série pour être utilisées de façon 30 cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après :

a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles d'une section sont utilisées toutes ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

5 b) une étape, durant laquelle au moins une des zones réactionnelles est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,

10 c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles d'une section sont utilisées toutes ensemble, la (les) zone(s) réactionnelle(s) dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectée(s), soit dans leur positions initiales (mode dit "simple"), soit dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutoables (mode dit "échangé"), et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones réactionnelles.

15 La mise en œuvre du procédé selon l'invention peut être faite selon un mode dit "simple" ou un mode dit "échangé" comme précédemment défini, cette dernière disposition permet d'améliorer le facteur opératoire de l'unité et la durée de cycle du procédé.

20 Dans un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, toutes les sections sont constituées de zones réactionnelles permutoables et de zones réactionnelles court-circuitables. Ainsi, chaque section (la section d'HDM, d'HDR et d'HCK) comprend au moins deux zones réactionnelles permutoables, contenant chacune au moins un catalyseur, et disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en 25 la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après, et une ou plusieurs zones réactionnelles qui peuvent être court-circuitées séparément ou non suivant les étapes d) et e) définies ci-après. Le mode d'opération de chaque section du procédé d'hydrocraquage de l'invention comprend les étapes suivantes :

30 a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles d'une section sont utilisées toutes ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,

- b) une étape, durant laquelle au moins une des zones réactionnelles est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,
- c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles d'une section sont utilisées toutes ensemble, la (les) zones réactionnelle(s) dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectée(s), soit dans leur positions initiales (mode dit "simple"), soit dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutable (mode dit "échangé"), et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones réactionnelles.
- d) une étape dans laquelle au moins une des zones réactionnelles de la section d'hydrodémétallation et/ou de la section d'hydroraffinage profond et/ou de la section d'hydrocraquage peut être court-circuitée au cours du cycle lorsque le catalyseur est désactivé et/ou colmaté et le catalyseur qu'elle contient régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré.
- e) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées dans leurs positions initiales.
- 20 La mise en œuvre du procédé selon l'invention peut être faite selon un mode dit "simple" ou un mode dit "échangé" comme précédemment défini, cette dernière disposition permet d'améliorer le facteur opératoire de l'unité et la durée de cycle du procédé.
- 25 La mise en œuvre du procédé selon l'invention comprend une autre variante, qui constitue une forme préférée de réalisation de la présente invention, dans laquelle la section HDM est constituée de zones réactionnelles permutable, et les sections HDR et HCK sont constituées de zones réactionnelles court-circuitables. La mise en œuvre du procédé comprend les étapes suivantes :
- 30 a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage

de la zone réactionnelle la plus en amont par rapport au sens global de circulation de la charge traitée,

b) une étape, durant laquelle la charge pénètre directement dans la zone réactionnelle se situant immédiatement après celle qui était la plus en amont au

5 cours de l'étape précédente et durant laquelle la zone réactionnelle qui était la plus en amont au cours de l'étape précédente est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,

c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensembles, la zone réactionnelle dont le catalyseur a été régénéré et/ou

10 remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectée de manière à être en aval de l'ensemble des zones réactionnelles permutable de sa section et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de la zone réactionnelle qui est, au cours de

15 cette étape, la plus en amont par rapport au sens global de circulation de la charge traitée,

d) une étape dans laquelle au moins l'une des zones réactionnelles de la section d'hydrodémétallation et/ou de la section d'hydroraffinage et/ou de la section

20 d'hydrocraquage peut être court-circuité au cours du cycle lorsque le catalyseur est désactivé et/ou colmaté et le catalyseur qu'il contient régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré.

e) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées dans leurs positions initiales.

25 Dans une variante du procédé de l'invention, les sections HDR et HCK sont constituées de zones réactionnelles court-circuitables, et la section HDM comprend également au moins une zone réactionnelle court-circuiteable.

30 Dans la réalisation préférée du procédé, la zone réactionnelle la plus en amont dans le sens global de circulation de la charge se charge progressivement en métaux, coke, sédiments et autres impuretés diverses et est déconnectée dès que souhaitée

mais le plus souvent lorsque le catalyseur qu'elle contient est pratiquement saturé en métaux et impuretés diverses.

Dans une forme préférée de réalisation, on utilise une section de conditionnement 5 particulière permettant la permutation en marche de ces zones réactionnelles permutable, c'est-à-dire sans arrêter le fonctionnement de l'unité. La section comprend tout d'abord un système qui fonctionne à pression modérée (de 1 MPa à 5 MPa mais de préférence de 1,5 MPa à 2,5 MPa) qui permet d'assurer les opérations suivantes sur la zone réactionnelle déconnectée : lavage, stripage, refroidissement, 10 avant déchargement du catalyseur usé ; puis chauffage et sulfuration après chargement du catalyseur frais ou régénéré. Ensuite un autre système de pressurisation / dépressurisation et de robinets - vannes de technologie appropriée permet effectivement de permute ces zones réactionnelles sans arrêter l'unité, c'est- 15 à-dire sans affecter le facteur opératoire, puisque toutes les opérations de lavage, stripage, déchargement du catalyseur usé, recharge du catalyseur frais ou régénéré, chauffage, sulfuration se font sur la zone réactionnelle déconnectée.

Dans une forme avantageuse de réalisation, l'unité comprendra une section de conditionnement, non représentée sur la figure, munie des moyens de circulation, de 20 chauffage, de refroidissement et de séparation adéquats fonctionnant indépendamment de la section réactionnelle, permettant au moyen de conduites et de vannes de réaliser les opérations de préparation du catalyseur frais ou régénéré contenu dans la zone réactionnelle permutable et/ou la zone réactionnelle court-circuitée juste avant d'être connectée, unité en marche, à savoir : préchauffage de la 25 zone en cours de permutation ou court-circuitée, sulfuration du catalyseur qu'il contient, mise aux conditions de pression et de température requises. Quand l'opération de permutation ou de court-circuitage de cette zone réactionnelle a été réalisée au moyen du jeu de vannes appropriées, cette même section permettra également de réaliser les opérations de conditionnement du catalyseur usé contenu 30 dans la zone réactionnelle juste après déconnexion de la section réactionnelle, à savoir : lavage et stripage du catalyseur usé aux conditions requises, puis

refroidissement avant de procéder aux opérations de déchargement de ce catalyseur usé, puis de remplacement par du catalyseur frais ou régénéré.

Figure 1

5 La figure 1 explique, à titre illustratif, brièvement l'invention. Sur cette figure, le procédé selon l'invention est réalisé dans les 3 sections (la section HDM, la section HDR et la section HCK), chaque section étant elle-même composée de 5 zones réactionnelles. Comme mentionné précédemment, ces zones réactionnelles peuvent être composés d'un ou plusieurs réacteurs différents ou d'un ou plusieurs lits catalytiques différents situés dans un même réacteur.  
10

La section HDM (M1 à M5) est composée de 2 zones réactionnelles permutables (M1, M2), qui sont suivies par 3 zones réactionnelles court-circuitables (M3, M4, M5). Afin de simplifier la description de la figure, les 3 sections sont organisées de façon 15 identique.

Dans la figure 1, les vannes qui permettent d'isoler, de court-circuiter ou de permute les différentes zones réactionnelles, ainsi que les arrivées des recycles internes ou externes, ne sont également pas représentées afin de ne pas surcharger la figure.  
20 De la même façon, la section de conditionnement des catalyseurs, munie des moyens de circulation, de chauffage, de refroidissement et de séparation adéquats fonctionnant indépendamment des zones réactionnelles, permettant au moyen de conduites et de vannes de réaliser les opérations de préparation du catalyseur frais ou régénéré contenu dans la zone réactionnelle court-circuitée juste avant d'être 25 connectée, unité en marche, n'est également pas représentée. Les lignes permettant de recycler des coupes pétrolières ou d'injecter des coupes pétrolières externes en amont d'une ou plusieurs zones réactionnelles ne sont également pas représentées.

Dans une configuration de départ, la charge arrive dans la section d'HDM par la 30 conduite 2, où elle est mélangée à l'hydrogène qui provient de la conduite 1. Ce mélange entre dans la zone réactionnelle M1 et l'effluent ressort de cette zone réactionnelle par la conduite 3, qui permet de la véhiculer vers la zone réactionnelle

M2. De la zone réactionnelle M2, les hydrocarbures et l'hydrogène passent par la conduite 4 dans la zone réactionnelle M3, ensuite par la conduite 5 dans la zone réactionnelle M4 et par la conduite 6 dans la zone réactionnelle M5. Le mélange sort ensuite de cette zone réactionnelle M5 par la conduite 7. Au moins une partie (et en général la totalité) de cet effluent est envoyée par les conduites 8 et 21 vers la section d'HDR, l'éventuel effluent résiduel étant évacué par la conduite 9.

Toujours dans cette configuration, le mélange réactionnel entre dans la section d'HDR par la conduite 22, alimentant la zone réactionnelle R1. L'effluent de cette zone réactionnelle R1 passe par la conduite 23 dans la zone réactionnelle R2. De la zone réactionnelle R2, le mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène passe par la conduite 24 dans la zone réactionnelle R3, ensuite par la conduite 25 dans la zone réactionnelle R4 et par la conduite 26 dans la zone réactionnelle R5. Le mélange sort ensuite de cette zone réactionnelle R5 par la conduite 27. Au moins une partie (et en général la totalité) de cet effluent est envoyée par les conduites 28 et 41 dans la section d'HCK, l'éventuel effluent résiduel étant évacué par la conduite 29.

Ensuite, le mélange réactionnel entre dans la section d'HCK par la conduite 42 qui alimente la zone réactionnelle K1. L'effluent de cette zone réactionnelle K1 passe par la conduite 43 dans la zone réactionnelle K2. De la zone réactionnelle K2, le mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène passe par la conduite 44 dans la zone réactionnelle K3, ensuite par la conduite 45 dans la zone réactionnelle K4 et par la conduite 46 dans la zone réactionnelle K5. Le mélange sort ensuite de cette zone réactionnelle K5 par la conduite 47. Au moins une partie de cet effluent est envoyée par la conduite 48 dans la section de distillation, l'éventuel effluent résiduel étant évacué par la conduite 49.

Dans le mode de réalisation de la figure 1, utilisant 2 zones réactionnelles permutoables (M1,M2 ou R1 ,R2 ou K1,K2) et 3 zones réactionnelles court-circuitables (M3 à M5,ou R3 à R5, ou K3 à K5) dans chaque section (la section d'HDM, d'HDR et d'HCK), les deux zones réactionnelles permutoables, contenant chacune au moins un catalyseur, sont disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant

en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après, et une ou plusieurs zones réactionnelles qui peuvent être court-circuitées séparément ou non suivant les étapes d) et e) définies ci-après. Pour la section d'HDM, le mode d'opération du procédé d'hydrocraquage de l'invention présenté dans la figure 1 comprend les

5 étapes suivantes :

- a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles M1 à M5 de la section d'HDM sont utilisées toutes ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles, pour lequel l'écoulement des fluides a été décrit ci-dessus comme étant la configuration de départ,
- b) une étape, durant laquelle la première zone réactionnelle permutable M1 est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré, tandis que le mélange réactionnel passe par la conduite 11 dans la zone réactionnelle permutable M2, sort par la conduite 4 vers la zone réactionnelle M3, passe via la conduite 5 dans la zone réactionnelle M4, par la conduite 6 dans la zone réactionnelle M5 avant de quitter la section d'HDM par la conduite 7.
- c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles de la section d'HDM sont utilisées toutes ensemble, la zone réactionnelle M1 dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectée derrière la zone réactionnelle M2 via la conduite 12 (mode dit "échangé"), l'effluent de cette zone étant envoyé dans la zone réactionnelle M3 par la conduite 13, ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones réactionnelles.
- d) une étape dans laquelle au moins une des zones réactionnelles court-circuitables M3, M4 et M5 de la section d'HDM est court-circuitée par les conduites 14, 15 et 16 respectivement lorsque le catalyseur est désactivé et/ou colmaté et le catalyseur qu'elle contient régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré; par exemple la zone M3 est court-circuitée; dès lors l'effluent issu de la dernière zone réactionnelle permutable en fonctionnement passe directement dans la zone M4 par la conduite 14 et le

catalyseur de la zone M3 est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré.

- 5 e) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées dans leurs positions initiales; par exemple le catalyseur de la zone M3 ayant été régénéré, la zone M3 est reconnectée, et l'effluent issu de la dernière zone permutable en fonctionnement passe dans la zone M3 via la conduite 4, la conduite 14 étant fermée.
- 10 Pour les sections d'HDR et d'HCK, le mode d'opération des zones réactionnelles permutables et des zones réactionnelles court-circuitables est identique. La description est donc complètement analogue et ne sera donc pas répétée. On énumérera simplement les parties concernées et référencées de la figure 1:
- 15 - section HDR: conduites pour la permutation: 31, 32, 33; conduites pour le court-circuit :34, 35, 36.
- section HCK: conduites pour la permutation: 51, 52, 53; conduites pour le court-circuit :54, 55, 56.

20 On comprend aisément d'après la description de la figure 1 le fonctionnement des zones réactionnelles permutables ou court-circuitables. La figure 1 a montré à titre illustratif un agencement particulier de ces zones dans les sections. Toutes les combinaisons sont possibles. Comme cela a été indiqué précédemment, le mode préféré comprend (ou consiste en) 2 zones réactionnelles permutables pour la section HDM, 1 ou 2 zones réactionnelles court-circuitables pour la section HDR et 1

25 ou 2 zones réactionnelles court-circuitables pour la section HCK.

### Exemples

#### *Exemple 1 (non conforme à l'invention)*

30 Cet exemple illustre l'hydrocraquage sur une charge standard, contenant moins de 200 ppm poids d'asphaltènes et moins de 10 ppm de métaux. Les caractéristiques sont données dans le tableau 1.

Cette charge ne contenant pas de métaux et peu d'asphaltènes, il n'est donc pas nécessaire de prévoir de catalyseur d'HDM dans les sections qui précèdent la section d'hydrocraquage proprement dite (tableau 1).

Le catalyseur utilisé dans la section HDR (une seule zone réactionnelle) est un catalyseur dont la formulation catalytique est de type NiMo déposée sur un support alumine, par exemple le catalyseur HRK558 d'AXENS. Dans la section HCK (une seule zone réactionnelle), on utilise un catalyseur dont la fonction catalytique est de type NiMo déposée sur un support contenant de la zéolithe Y, par exemple le catalyseur HYC642 d'AXENS.

En utilisant des conditions opératoires classiques (tableau 1), avec une température en début de cycle (SOR = "Start Of Run") de 385°C, on atteint une teneur en azote organique en entrée de la section HCK qui est inférieure à 10 ppm poids. Au cours du cycle, le catalyseur de la section HDR se désactive et on est obligé d'augmenter la température des zones réactionnelles afin de compenser cette perte d'activité due au cokage. Dans notre exemple, cette augmentation est en moyenne d'environ 1°C par mois. On peut continuer à augmenter la température réactionnelle jusqu'à la limite maximale de l'unité, qui est de 420°C. Cette température impose donc la fin du cycle et est appelée température de fin de cycle (EOR = "End Of Run"). Avec cette charge standard, la durée de cycle est de 36 mois.

20

<b>Charge</b>	
densité d15/4	0.94 g/cc
azote organique	1200 ppm
asphaltènes	<50 ppm
métaux	0 ppm
<b>Catalyseurs en amont de la section HCK</b>	
fraction de catalyseur HDM	0 %
fraction de catalyseur HDR	100 %
<b>Conditions opératoires HDR</b>	
pression totale	150 bar
VVH <sub>HDR</sub>	1.1 h <sup>-1</sup>
température SOR	385 °C
température EOR	420 °C
<b>Cible HDR</b>	
teneur en azote en sortie HDR	< 10 ppm
<b>Conditions opératoires HCK</b>	
pression totale	150 bar
VVH <sub>HCK</sub>	1.3 h <sup>-1</sup>
température SOR	390 °C

<b>Performances</b>	
conversion brute 370°C+	75.3 %
rendement gazole	49.6 %
cétane gazole	60
VI huile	128
<b>Durée de cycle</b>	
durée cycle	36 mois

*Exemple 2 (non conforme à l'invention)*

Cet exemple illustre l'hydrocraquage sur une charge difficile, contenant plus de 200 ppm poids d'asphaltènes et plus de 10 ppm de métaux. Les caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Comme dans l'exemple précédent, cette charge est traitée sur un procédé ne contenant pas de catalyseur d'HDM dans les sections qui précèdent la section d'hydrocraquage proprement dite (tableau 2).

Les catalyseurs utilisés et les sections sont les mêmes que précédemment.

En utilisant des conditions opératoires classiques (tableau 2), avec une température en début de cycle (SOR = "Start Of Run") de 385°C, on atteint une teneur en azote organique en entrée de la section HCK qui est inférieure à 10 ppm poids. On remarquera que, la charge étant plus difficile, la vitesse volumique horaire de la section HDM+HDR nécessaire afin atteindre une teneur en azote organique de 10 ppm poids a dû être diminuée et est maintenant égal à 0.7 h<sup>-1</sup>. Au cours du cycle, le catalyseur se désactive et on est obligé d'augmenter la température des zones réactionnelles afin de compenser la perte d'activité. Les métaux se déposent sur le catalyseur d'HDR, introduisant un deuxième mécanisme de désactivation très rapide et oblige à une élévation de température plus rapide que dans l'exemple 1. En augmentant la température réactionnelle jusqu'à la température de fin de cycle (EOR = "End Of Run"), la durée de cycle n'est que de 11 mois.

<b>Charge</b>	
densité d15/4	0.95 g/cc
azote organique	1800 ppm
asphaltènes	2000 ppm
métaux	15 ppm
<b>Catalyseurs en amont de la section HCK</b>	
fraction de catalyseur HDM	0 %
fraction de catalyseur HDR	100 %
<b>Conditions opératoires HDM+HDR</b>	

pression totale	150 bar
$VVH_{HDM+HDR}$	0.7 $h^{-1}$
température SOR	385 °C
température EOR	420 °C
<b>Cible HDM+HDR</b>	
teneur en azote en sortie HDR	< 10 ppm
<b>Conditions opératoires HCK</b>	
pression totale	150 bar
$VVH_{HCK}$	1.3 $h^{-1}$
température SOR	390 °C
<b>Performances</b>	
conversion brute 370°C+	64.3 %
rendement gazole	45.6 %
cétane gazole	53
VI huile	126
<b>Durée de cycle</b>	
durée cycle	11 mois

*Exemple 3 (non conforme à l'invention)*

Cet exemple illustre l'effet du catalyseur d'HDM sur la durée de cycle lors de l'hydrocraquage sur une charge difficile, contenant plus de 200 ppm poids d'asphaltènes et plus de 10 ppm de métaux (charge de l'exemple 2). Les caractéristiques sont données dans le tableau 3.

La charge de l'exemple précédent est ici traitée sur un procédé utilisant du catalyseur d'HDM dans la section HDM (une seule zone réactionnelle) qui est un catalyseur NiMo typique déposé sur un support alumine macroporeux, par exemple le catalyseur HMC868 d'AXENS. Les catalyseurs utilisés dans les sections HDR et HCK sont les mêmes que précédemment, ainsi que lesdites sections.

En utilisant des conditions opératoires classiques (tableau 3), avec une température en début de cycle (SOR = "Start Of Run") de 385°C, on atteint une teneur en azote organique en entrée de la section HCK qui est inférieure à 10 ppm poids. Au cours du cycle, le catalyseur se désactive et on est obligé d'augmenter la température des zones réactionnelles afin de compenser cette perte d'activité du catalyseur. Initialement, le catalyseur d'HDR est protégé par un catalyseur d'HDM et les métaux se déposent sur ce dernier. Par contre, après environ 7 mois de fonctionnement, ce catalyseur d'HDM ne retient plus tous les métaux de cette charge qui se déposent maintenant sur le catalyseur d'HDR, introduisant ainsi un deuxième mécanisme de désactivation très rapide. En augmentant la température réactionnelle jusqu'à la

température de fin de cycle (EOR = "End Of Run"), la durée de cycle n'est que de 18 mois.

<b>Charge</b>	
densité d15/4	0.95 g/cc
azote organique	1800 ppm
asphaltènes	2000 ppm
métaux	15 ppm
<b>Catalyseurs en amont de la section HCK</b>	
fraction de catalyseur HDM	8 %
fraction de catalyseur HDR	92 %
<b>Conditions opératoires HDM+HDR</b>	
pression totale	150 bar
VVH <sub>HDM+HDR</sub>	0.7 h <sup>-1</sup>
température SOR	385 °C
température EOR	420 °C
<b>Cible HDM+HDR</b>	
teneur en azote en sortie HDR	< 10 ppm
<b>Conditions opératoires HCK</b>	
pression totale	150 bar
VVH <sub>HCK</sub>	1.3 h <sup>-1</sup>
température SOR	390 °C
<b>Performances</b>	
conversion brute 370°C+	64.3 %
rendement gazole	45.6 %
cétane gazole	53
VI huile	126
<b>Durée de cycle</b>	
durée cycle	18 mois

#### *Exemple 4 (conforme à l'invention)*

Cet exemple illustre l'effet de l'utilisation de zones réactionnelles permutoables dans la section d'HDM sur la durée de cycle lors de l'hydrocraquage sur une charge difficile, contenant plus de 200 ppm poids d'asphaltènes et plus de 10 ppm de métaux. Les caractéristiques sont données dans le tableau 4.

La charge de l'exemple précédent est traitée sur un procédé utilisant du catalyseur d'HDM dans la section HDM qui est constituée de 2 zones réactionnelles permutoables. Ces 2 zones permutent leur position tous les 3 à 4 mois. Après cette période, la zone réactionnelle qui se trouve en première position est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est remplacé par du catalyseur frais. Après

conditionnement du catalyseur frais, cette zone réactionnelle est reconnectée en deuxième position, derrière la zone réactionnelle d'HDM qui n'a pas été court-circuitée ("mode dit échangé").

Dans la section HDM, on utilise un catalyseur NiMo typique déposé sur un support alumine macroporeux, par exemple le catalyseur HMC868 d'AXENS. Les catalyseurs utilisés dans les sections HDR et HCK sont les mêmes que précédemment.

En utilisant des conditions opératoires classiques (tableau 4), avec une température en début de cycle (SOR = "Start Of Run") de 385°C, on atteint une teneur en azote organique en entrée de la section HCK qui est inférieure à 10 ppm poids. Au cours du cycle, le catalyseur se désactive et on est obligé d'augmenter la température des zones réactionnelles afin de compenser la perte d'activité.

Initialement, le catalyseur d'HDR est protégé par un catalyseur d'HDM et les métaux se déposent sur celui-ci. Après un peu plus de 3 mois de fonctionnement, la première zone réactionnelle contenant la moitié de la quantité de catalyseur d'HDM ne retient plus tous les métaux de la charge qui se déposent maintenant sur le catalyseur d'HDM de la deuxième zone réactionnelle. La première zone réactionnelle est donc court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est remplacé par du catalyseur frais, avant de reconnecter cette zone réactionnelle en deuxième position, derrière la zone réactionnelle d'HDM qui n'a pas été court-circuitée. De cette manière, le catalyseur d'HDR continue à être protégé lors de l'opération de remplacement de catalyseur. Pendant toute la durée du cycle, on remplacera donc le catalyseur HDM le plus désactivé (celui de la zone réactionnelle HDM qui se trouve en première position) par du catalyseur HDM frais environ tous les 3 à 4 mois, en permutant en même temps les deux zones réactionnelles HDM de position. La période de permutation, définie comme la durée après laquelle une zone réactionnelle d'HDM retrouve sa position d'origine, est dans notre exemple de 7 mois.

Afin de compenser pour la réduction de l'activité du catalyseur d'HDR due au cokage, la température réactionnelle de cette zone réactionnelle est augmentée jusqu'à la température de fin de cycle (EOR = "End Of Run"). Dans cette configuration, la durée de cycle est de nouveau de 36 mois, tout en traitant une

charge difficile, contenant plus de 200 ppm poids d'asphaltènes et plus de 10 ppm de métaux.

<b>Charge</b>	
densité d15/4	0.95 g/cc
azote organique	1800 ppm
asphaltènes	2000 ppm
métaux	15 ppm
<b>Catalyseurs en amont de la section HCK</b>	
fraction de catalyseur HDM	8 %
fraction de catalyseur HDR	92 %
<b>Conditions opératoires HDM+HDR</b>	
pression totale	150 bar
$VVH_{HDM+HDR}$	0.7 $h^{-1}$
température SOR	385 °C
température EOR	420 °C
période de permutation	7 mois
<b>Cible HDM+HDR</b>	
teneur en azote en sortie HDR	< 10 ppm
<b>Conditions opératoires HCK</b>	
pression totale	150 bar
$VVH_{HCK}$	1.3 $h^{-1}$
température SOR	390 °C
<b>Performances</b>	
conversion brute 370°C+	64.3 %
rendement gazole	45.6 %
cétane gazole	53
VI huile	126
<b>Durée de cycle</b>	
durée cycle	36 mois

- 5 Ces résultats montrent qu'en l'absence de catalyseur HDM, la durée de cycle n'est que de 11 mois, en présence de catalyseur HDM, elle est augmentée à 18 mois, mais que la mise en oeuvre de la même quantité de catalyseur HDM en 2 zones réactionnelles permutables permet de façon inattendue de doubler la durée de cycle, et ce pour un investissement très limité. Ce procédé économique et simple permet de traiter des charges à teneurs relativement élevées en asphaltènes (2000ppm poids dans l'exemple).
- 10

## REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant 200 ppm à 2% poids d'asphaltènes, et/ou plus de 10 ppm poids de métaux, dans lequel
  - ladite charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation entre 300°C et 450°C, sous une pression totale de 50 à 300 bars, avec et un rapport hydrogène/hydrocarbures entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, ledit traitement étant effectué dans au moins 2 réacteurs permutable contenant chacun au moins un catalyseur d'hydrodémétallation et contenant éventuellement un catalyseur d'hydrodéazotation, lesdits réacteurs étant disposés en série pour être utilisés de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après :
    - a) une étape, dans laquelle les réacteurs sont utilisés tous ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un d'entre eux,
    - b) une étape durant laquelle au moins un des réacteurs est court-circuité et le catalyseur qu'il contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,
    - c) une étape durant laquelle les réacteurs sont utilisés tous ensemble, le (les) réacteur(s) permutable(s) dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnecté(s), soit dans la position initiale, soit dans une autre position parmi les réacteurs permutable, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un des réacteurs permutable,
  - puis au moins une partie de l'effluent, qui est au moins en partie démétallisé et éventuellement en partie désazoté, est hydroraffinée dans une section d'hydroraffinage contenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement pour abaisser la teneur en azote organique en dessous de 20ppm poids, l'hydroraffinage étant effectué à une température entre 300°C et 450°C, sous

une pression totale de 50 à 300 bars, avec un rapport hydrogène/hydrocarbures entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,

- puis au moins une partie de l'effluent qui est au moins en partie désazoté est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe, entre 300°C et 450°C, sous une pression totale de 50 à 300 bars, et un rapport hydrogène/ hydrocarbures entre 300 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 3000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,
  - puis une partie au moins de l'effluent hydrocraqué est distillée par distillation atmosphérique pour obtenir au moins une coupe gazole, une coupe naphta et un résidu atmosphérique, ledit résidu étant éventuellement au moins en partie distillé sous vide pour obtenir au moins un distillat sous vide et un résidu sous vide.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le réacteur permutable dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé est reconnecté de façon à se retrouver en dernière position, par rapport à l'écoulement de la charge, dans la série des réacteurs permutables.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le procédé opère selon l'une des alternatives suivantes:
- les sections d'hydroraffinage et d'hydrocraquage comprennent des réacteurs permutables,
  - toutes les sections comprennent des réacteurs permutables et des réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables,
  - la section d'hydrodémétallation comprend les réacteurs permutables et également au moins un réacteur ou lit catalytique court-circuitable, les sections HDR et HCK sont constituées de réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables,
  - la section d'hydrodémétallation comprend uniquement les réacteurs permutables et les sections d'hydroraffinage et d'hydrocraquage comportent un seul réacteur ou lit catalytique non court-circuitable.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la section d'hydrodémétallation comprend uniquement 2 réacteurs permutable.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la section d'hydrodémétallation et/ou la section d'hydroraffinage opère avec une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'hydrodémétallation et/ou respectivement d'hydroraffinage, dont le diamètre moyen décroît dans le sens de l'écoulement de la charge.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la section d'hydrodémétallation et/ou la section d'hydroraffinage opère avec une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'hydrodémétallation et/ou la section d'hydroraffinage, dont l'activité augmente dans le sens de l'écoulement de la charge.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel chacun des réacteurs permutable de la section d'hydrodémétallation contient du catalyseur d'hydrodémétallation et du catalyseur d'hydrodéazotation.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les sections d'hydrodémétallation et d'hydroraffinage opèrent avec un système catalytique comprenant au moins deux catalyseurs, l'un pour l'hydrodémétallation et l'autre pour l'hydroraffinage,

- lesdits catalyseurs comprennent au moins un support constitué d'un oxyde réfractaire poreux, au moins un métal du groupe VIB, et au moins deux métaux du groupe VIII, dont l'un est le promoteur majoritaire appelé VIII-1 et le ou les autres sont appelés co-promoteur VIII-i avec i compris entre 2 et 5, et dans ces catalyseurs, les éléments du groupe VIII sont présents dans les proportions définies par le rapport atomique  $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$  compris entre 0,5 et 0,85 et au moins un catalyseur d'hydrodémétallation et au moins un catalyseur d'hydroraffinage présentent un rapport atomique identique,
- le(s) catalyseur(s) d'hydrodémétallation ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB comprise entre 2 et 9% poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur,

et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII, est comprise entre 0,3 et 2% poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur,

- le(s) catalyseur(s) d'hydroraffinage ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB strictement supérieure à 9 et inférieure à 17% poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII est strictement supérieure à 2 et inférieure à 5% poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit système catalytique est utilisé sur les premiers réacteurs permutable d'entrée de la section HDM et sur le ou les premier(s) réacteur(s) ou le ou les premier(s) lit(s) catalytique(s) d'entrée de la section HDR.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la section d'HDR comporte généralement un ou des réacteurs ou un ou des lits catalytiques court-circuitables qui sont en aval du (des) réacteur(s) ou du (des) lit(s) catalytique(s) contenant ledit système catalytique, et qui contiennent un ou des catalyseurs ayant des teneurs en métaux supérieures à celles du système catalytique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel, avant d'être hydrocraqué, l'effluent est soumis à une séparation des gaz.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'effluent entrant sur le catalyseur d'hydrocraquage présente une teneur en azote organique inférieure à 10 ppm poids et une teneur en asphaltènes inférieure à 200 ppm poids.

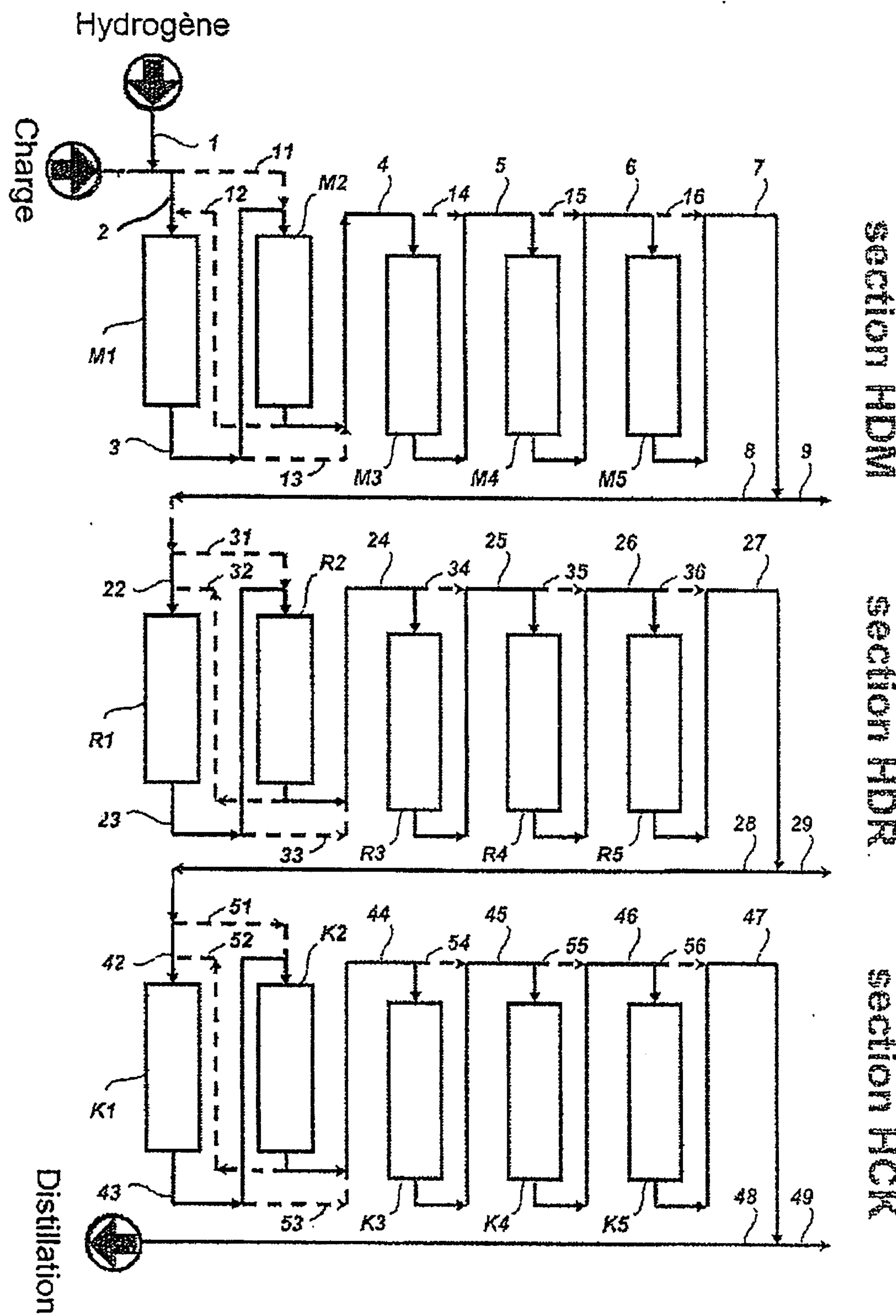
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel au moins une partie du résidu atmosphérique et/ou de la coupe gazole et/ou du distillat sous vide est recyclée vers la section d'hydrodémétallation et/ou vers la section d'hydrocraquage et/ou vers la section d'hydroraffinage.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel au moins une partie du résidu sous vide est recyclé vers la section d'hydrocraquage et/ou vers la section d'hydroraffinage.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la quantité de résidu atmosphérique et/ou de gazole et/ou de distillat sous vide recyclée représente en poids, par rapport à la charge fraîche entrant dans la section, 1 à 60 %.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la quantité de résidu atmosphérique et/ou de gazole et/ou de distillat sous vide recyclée représente en poids, par rapport à la charge fraîche entrant dans la section, 5 à 25 %.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la quantité de résidu atmosphérique et/ou de gazole et/ou de distillat sous vide recyclée représente en poids, par rapport à la charge fraîche entrant dans la section, environ 10 à 20 %.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel la charge est démétallisée, puis hydroraffinée et hydrocraquée dans un réacteur ou lit catalytique K et l'effluent est au moins en partie distillé en distillation atmosphérique, procédé dans lequel le résidu atmosphérique obtenu est au moins en partie hydrocraqué dans un réacteur ou lit catalytique K', différent du réacteur ou lit catalytique K, contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage, et l'effluent obtenu est au moins en partie distillé dans la zone de distillation.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel la charge est un distillat sous vide et/ou une huile désasphaltée.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la charge est un distillat sous vide (VGO) et/ou une huile désasphaltée (DAO) seul(s) ou en mélange avec des effluents issus d'unités de conversion.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel il est injecté, à l'entrée d'au moins un des lits catalytiques du procédé, au moins un gazole à point d'ébullition initial compris entre 140°C et 260°C et à point d'ébullition final compris

entre 300°C et 440°C ou un gazole lourd HCO de point d'ébullition initial compris entre 300°C et 450°C et de point d'ébullition final compris entre 400°C et 600°C.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel il est injecté, à l'entrée du premier réacteur ou lit catalytique en fonctionnement, au moins un gazole à point d'ébullition initial compris entre 140°C et 260°C et à point d'ébullition final compris entre 300°C et 440°C ou un gazole lourd HCO de point d'ébullition initial compris entre 300°C et 450°C et de point d'ébullition final compris entre 400°C et 600°C.

FIGURE 1



## Section HDM

## Section HDR

## Section HCK

Hydrogène

Charge

Distillation

