



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2002/02/20

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/05/09

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/05/04

(30) Priorité/Priority: 2001/11/09 (FR01 14 531)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 65/12* (2006.01),  
*C10G 45/00* (2006.01), *C10G 47/10* (2006.01),  
*C10G 49/04* (2006.01), *C10G 69/02* (2006.01)

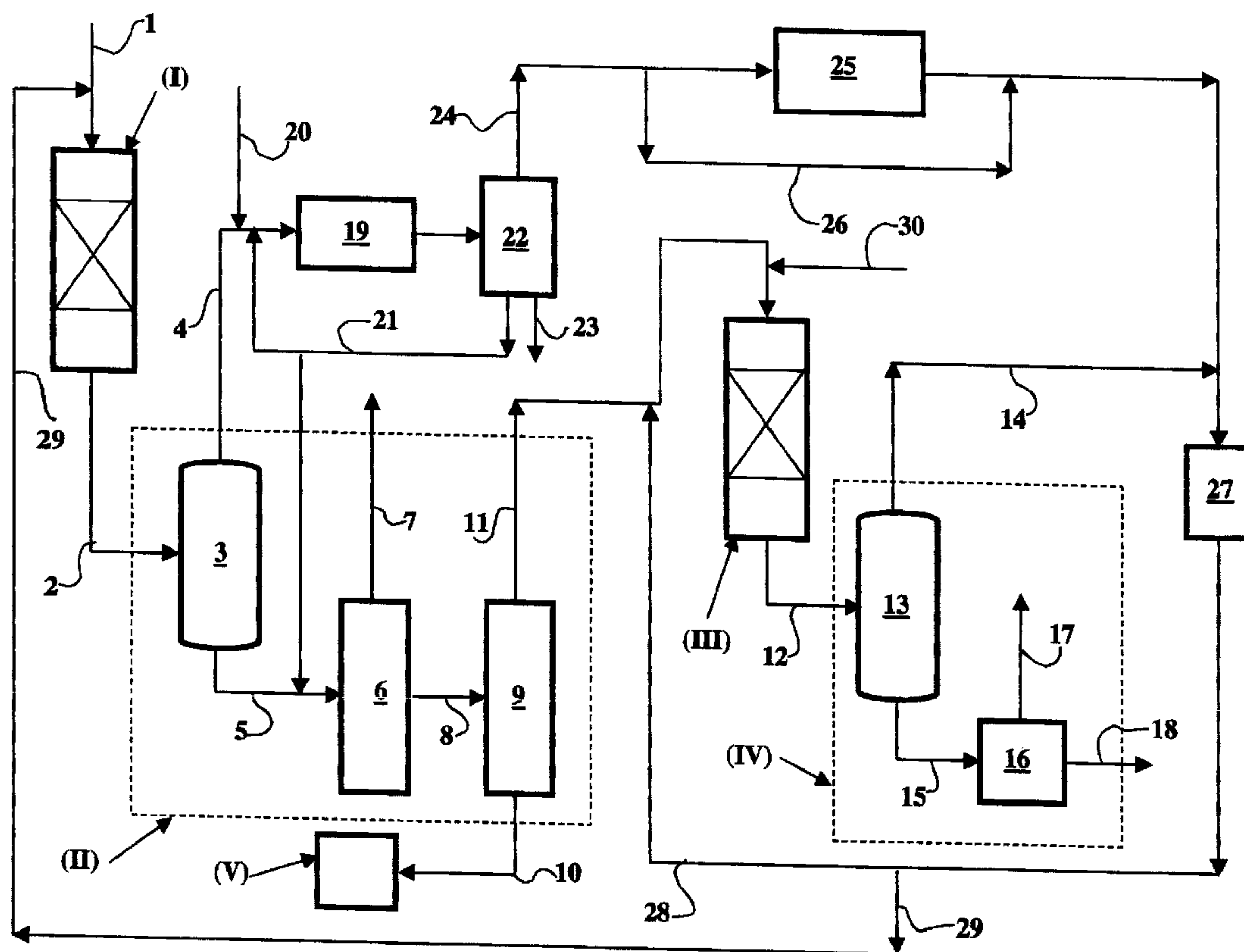
(72) Inventeurs/Inventors:  
GUERET, CHRISTOPHE, FR;  
MARION, PIERRE, FR;  
PLAIN, CECILE, FR;  
BONNARDOT, JEROME, FR;  
BENAZZI, ERIC, FR;  
MARTIN, OLIVIER, FR

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

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION DE FRACTIONS LOURDES PETROLIERES POUR PRODUIRE UNE CHARGE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE ET DES DISTILLATS MOYENS DE FAIBLE TENEUR EN SOUFRE

(54) Title: PROCEDURE FOR THE CONVERSION OF HEAVY OIL FRACTIONS TO PRODUCE A CHARGE OF CATALYTIC CRACKING AND MIDDLE DISTILLATES WITH LOW SULFUR CONTENT



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé de traitement des charges pétrolières lourdes pour produire une coupe gazole ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm et le plus souvent 10 ppm qui comprend les étapes suivantes : a) hydrocraquage doux en lit fixe de

**(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

catalyseur, b) séparation du sulfure d'hydrogène, d'une coupe distillat incluant une fraction gazole et d'une fraction plus lourde que le gazole, c) hydrotraitement de ladite coupe distillat, d) séparation d'une coupe gazole à moins de 50 ppm soufre. Avantageusement la fraction lourde est envoyée en craquage catalytique. De préférence, le procédé opère avec de l'hydrogène d'appoint amené au niveau de l'étape c) et très avantageusement tout l'hydrogène d'appoint du procédé est introduit à l'étape c). L'invention concerne également une installation utilisable pour mettre en œuvre ce procédé.

**PRECIS DE LA DIVULGATION**

L'invention concerne un procédé de traitement des charges pétrolières lourdes pour produire une coupe gazole ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm et le plus souvent 10 ppm qui comprend les étapes suivantes :

- a) hydrocraquage doux en lit fixe de catalyseur,
- b) séparation du sulfure d'hydrogène, d'une coupe distillat incluant une fraction gazole et d'une fraction plus lourde que le gazole,
- c) hydrotraitement de ladite coupe distillat,
- d) séparation d'une coupe gazole à moins de 50 ppm soufre.

Avantageusement la fraction lourde est envoyée en craquage catalytique. De préférence, le procédé opère avec de l'hydrogène d'appoint amené au niveau de l'étape c) et très avantageusement tout l'hydrogène d'appoint du procédé est introduit à l'étape c).

L'invention concerne également une installation utilisable pour mettre en œuvre ce procédé.

Figure 1 à publier.

**PROCÉDÉ DE CONVERSION DE FRACTIONS LOURDES PÉTROLIÈRES POUR  
PRODUIRE UNE CHARGE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE ET DES  
DISTILLATS MOYENS DE FAIBLE TENEUR EN SOUFRE**

La présente invention concerne un procédé et une installation pour le traitement des charges lourdes hydrocarbonées contenant des impuretés soufrées. Elle concerne un procédé permettant de convertir au moins en partie une telle charge d'hydrocarbures, par exemple un distillat sous vide obtenu par distillation directe d'un pétrole brut, en gazole répondant aux spécifications 2005 en soufre c'est-à-dire ayant moins de 50 ppm de soufre, et en un produit plus lourd pouvant être avantageusement utilisé comme charge pour le craquage catalytique (tel que le craquage catalytique en lit fluide).

Jusqu'en 2000, la teneur en soufre autorisée dans le diesel était de 350 ppm. Or des valeurs drastiquement plus contraignantes sont attendues pour 2005 puisque cette teneur maximale va être réduite à 50 ppm.

Le déposant a donc recherché un procédé permettant d'atteindre ce but. Ce faisant, il a constaté que le but a été largement dépassé puisque des teneurs inférieures à 20 ppm et même à 10 ppm ont été généralement obtenues.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement de charges pétrolières dont au moins 80% pds bout au-dessus de 340°C, et contenant au moins 0,05% pds de soufre, pour produire au moins une coupe gazole à teneur en soufre d'au plus 50 ppm pds, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

a) hydrocraquage doux en lit fixe en présence d'au moins un catalyseur à une température de 330 - 500°C, une pression d'au moins 2 MPa et inférieure à 12 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 h<sup>-1</sup> à 10 h<sup>-1</sup> et en présence de 100 - 5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge, la conversion nette en produits bouillant en-dessous de 360°C étant de 10-50% pds,

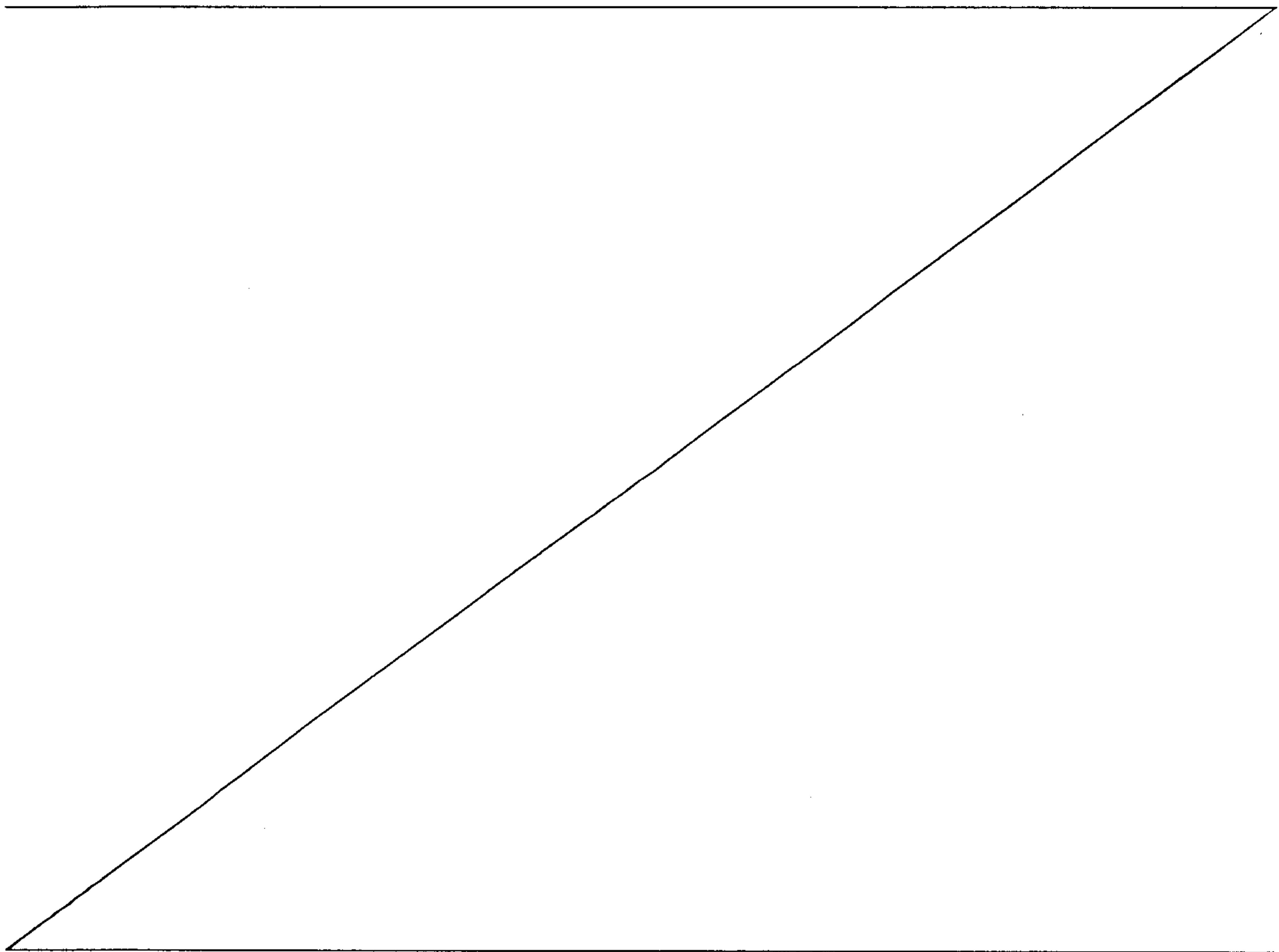
1a

b) séparation à partir de l'effluent d'un gaz contenant de l'hydrogène, du sulfure d'hydrogène formé dans l'étape a) et d'une fraction plus lourde que le gazole, à l'issue de laquelle ledit gaz contenant de l'hydrogène est recyclé vers l'étape a),

c) hydrotraitement, par contact avec au moins un catalyseur, d'au moins une coupe distillat obtenue dans l'étape b) et incluant une fraction gazole, à une température de 300-500°C, une pression de 2-12 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 - 10 h<sup>-1</sup> et en présence de 200 - 5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge,

d) séparation de l'hydrogène, des gaz et d'au moins une coupe gazole à teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds, l'hydrogène séparé additionné de l'hydrogène issu de l'étape b), est recomprimé puis recyclé vers l'étape a),

10 et procédé dans lequel la totalité de l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé est amené à l'étape c).



## 2

Les charges traitées sont lourdes, c'est-à-dire que 80 % pds bout au-dessus de 340°C. Leur point d'ébullition initial s'établit généralement à au moins 340°C, souvent à au moins 370°C voir au moins 400°C. Très avantageusement le procédé permet de traiter des charges ayant une température finale d'ébullition d'au moins 450°C et qui peut même aller au-delà de 650°C.

La teneur en soufre est d'au moins 0.05 % pds, souvent d'au moins 1 % et très souvent d'au moins 2 %, voire d'au moins 2,5 % pds. Des charges à 3 % de soufre ou plus conviennent bien dans ce procédé.

10

Les charges que l'on peut traiter dans le cadre de la présente invention sont des distillats sous vide de distillation directe, des distillats sous vide 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® de traitement des lourds mis au point par la demanderesse) ou des procédés d'hydrotraitement des lourds en lit bouillonnant (tels que ceux issus des procédés H-OIL®), ou encore des huiles désasphaltées au solvant (par exemple au propane, au butane, ou au pentane) venant du désasphaltage de résidu sous vide de distillation directe, ou de résidus issus des procédés HYVAHL® et H-OIL®. Les charges peuvent aussi être formées par mélange de ces diverses fractions. 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. Elles peuvent aussi contenir des extraits aromatiques et des paraffines obtenus dans le cadre de la fabrication d'huiles lubrifiantes. Selon la présente invention, les charges que l'on traite sont de préférence des distillats sous vide.

25 **Etape a)** – La charge telle que décrite ci-dessus est traité dans l'étape a) par hydrocraquage doux.

On opère habituellement sous une pression absolue de 2 à 12 MPa, souvent de 2 à 10 MPa et le plus souvent de 4 à 9 MPa ou de 3 à 7 MPa à une température d'environ 300 à environ 500°C et souvent d'environ 350 à environ 450°C. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont choisies 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 10 h<sup>-1</sup> et de préférence environ 0.2 h<sup>-1</sup> à environ 5 h<sup>-1</sup>. La quantité totale

30

## 3

d'hydrogène mélangé à la charge (Consommation chimique  $H_2$  + recyclage) et entrant donc dans la zone dans laquelle est réalisée l'étape a) est habituellement d'environ 100 à environ 5000 normaux mètres cube ( $Nm^3$ ) par mètre cube ( $m^3$ ) de charge liquide et le plus souvent d'environ 100 à environ 2000  $Nm^3/m^3$ , généralement elle est d'au moins 200  $Nm^3/m^3$  et de  
5 préférence d'environ 200 à environ 1500  $Nm^3/3$ .

La conversion nette en produits bouillant en dessous de  $360^\circ C$  est généralement de 10 à 50 % pds, avantageusement entre 15 et 45%.

La pression partielle d' $H_2S$  en sortie de l'étape a) est généralement de 0,1-0,4 MPa, avant  
10 avantageusement elle est maintenue entre 0,15-0,3 MPa et de préférence entre 0,15-0,25 MPa pour améliorer l'hydrodésulfuration.

On peut utiliser un catalyseur classique d'hydroconversion comprenant, sur un support amorphe, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante.

15

Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII dans le catalyseur 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  
20 % 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  $MoO_3$ ) sur un support minéral amorphe.

La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII dans le catalyseur est souvent  
25 d'environ 5 à environ 40 % en poids et en général d'environ 7 à 30 % en poids et avantageusement 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.

30 Le 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

## 4

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 mieux de l'alumine  $\alpha$  ou  $\gamma$ .

Le catalyseur peut également contenir un élément tel que du phosphore et/ou du bore. Cet  
 5 élément peut avoir été introduit dans la matrice ou de préférence avoir été déposé sur le support. On peut également déposer du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore et/ou le bore. Des catalyseurs préférés contiennent du silicium déposé sur un support (tel que alumine) éventuellement avec P et/ou B déposés également et contenant aussi au moins un  
 10 métal du GVIII Ni, Co et au moins un métal du GVIB (Mo, W). La concentration en ledit élément est habituellement inférieure à environ 20 % en poids (calculé oxyde) et le plus souvent inférieure à environ 10 % et elle est habituellement d'au moins 0.001 % en poids. La concentration en dioxyde de bore  $B_2O_3$  est habituellement d'environ 0 à environ 10 % en poids.

15 Un autre catalyseur comprend au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB et une silice-alumine.

Un autre type de catalyseur utilisable est un catalyseur contenant au moins une matrice, au moins une zéolithe Y et au moins un métal hydro-déshydrogénant. Les matrices, métaux,  
 20 éléments additionnels décrits précédemment peuvent également entrer dans la composition de ce catalyseur.

Des zéolites Y avantageuses sont décrites dans les demandes de brevets WO-00/71641, EP-911 077 ainsi que US-4,738,940 et 4,738,941.

25 L'hydrocraquage doux (étape a)) est réalisé avec au moins un lit fixe d'au moins un catalyseur et il est produit un effluent hydrocraqué.

**Etape b)** dans laquelle ledit effluent hydrocraqué est soumis au moins en partie, et de préférence en totalité, à une ou plusieurs séparations.

## 5

Le but de cette étape est de séparer les gaz du liquide, et notamment, de récupérer l'hydrogène et l'essentiel du sulfure d'hydrogène  $H_2S$  formé dans l'étape a), puis obtenir un effluent liquide exempt de  $H_2S$  dissous.

- 5 Lors de la séparation de  $H_2S$  du liquide, une partie de naphta peut être séparée. Cette partie est alors stabilisée (enlèvement  $H_2S$ ).

L'effluent liquide dépourvu de  $H_2S$  et éventuellement additionné du naphta stabilisé est distillé pour obtenir au moins une coupe distillat incluant une fraction gazole, et au moins une fraction plus lourde que le gazole.

10

La coupe distillat peut être une coupe gazole ou une coupe gazole mélangée au naphta. Elle alimente l'étape c).

- 15 La fraction liquide plus lourde que la fraction de type gazole peut éventuellement être envoyée dans un procédé de craquage catalytique dans lequel est elle est avantageusement 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.

- 20 Dans d'autres cas, cette fraction liquide plus lourde que la fraction gazole peut être utilisée comme fuel industriel basse teneur en soufre ou comme charge de craquage thermique.

- 25 Lorsque le naphta n'est pas envoyé au mélange avec le gazole à l'étape c), il est distillé. La fraction naphta obtenue peut avantageusement être séparée en essence lourde, qui de préférence sera une charge pour un procédé de reformage, et en essence légère qui, de préférence sera soumise à un procédé d'isomérisation des paraffines.

- 30 A la sortie de l'étape b), la coupe gazole présente le plus souvent une teneur en soufre comprise entre 100 et 500 ppm poids et la coupe essence présente le plus souvent une teneur en soufre comprise d'au plus 200 ppm poids. La coupe gazole ne répond donc pas aux spécifications 2005 en soufre. Les autres caractéristiques du gazole sont également à un faible

## 6

niveau ; par exemple, le cétane est de l'ordre de 45 et la teneur en aromatiques est supérieure à 20% pds.

5 A la distillation les conditions sont généralement choisies de manière à ce que le point d'ébullition initial de la fraction lourde soit d'environ 340°C à environ 400°C et de préférence d'environ 350°C à environ 380°C et par exemple environ 360°C.

Pour le naphta, le point final d'ébullition est compris entre environ 120°C et 180°C.

10 Le gazole se situe entre le naphta et la fraction lourde.

Les points de coupe donnés ici sont des indicatifs mais l'exploitant choisira le point de coupe en fonction de la qualité et de la quantité des produits souhaités, comme cela se pratique généralement.

15

**Etape c)** dans laquelle au moins une partie, et de préférence la totalité de la coupe distillat subit un hydrotraitement afin de réduire la teneur en soufre en dessous de 50 ppm pds, et le plus souvent en dessous de 10 ppm.

20 A ladite coupe distillat, il est possible d'additionner une coupe produite à l'extérieur du procédé selon l'invention, et qui n'est normalement pas incorporable directement au pool gazole. Cette fraction d'hydrocarbures peut être par exemple choisie dans le groupe formé par les LCO (Light cycle oil provenant de craquage catalytique en lit fluidisé).

25 On opère habituellement sous une pression absolue d'environ 2 à 12 MPa, souvent d'environ 2 à 10 MPa et le plus souvent d'environ 4 à 9 MPa ; il est également possible de travailler sous 3 à 7 MPa. La température dans cette étape est habituellement d'environ 300 à environ 500°C, souvent d'environ 300°C à environ 450°C et très souvent d'environ 350 à environ 420°C. Cette température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité  
30 d'hydrodésulfuration et/ou de saturation des aromatiques et doit être compatible avec la durée de cycle recherchée. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont choisis 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  $0.1 \text{ h}^{-1}$  à environ  $10 \text{ h}^{-1}$  et de préférence  $0.1 \text{ h}^{-1} - 5 \text{ h}^{-1}$  et avantageusement d'environ  $0.2 \text{ h}^{-1}$  à environ  $2 \text{ h}^{-1}$ .

La quantité totale d'hydrogène mélangée à la charge est habituellement d'environ 200 à environ 5 000 normaux mètres cube ( $\text{Nm}^3$ ) par mètre cube ( $\text{m}^3$ ) de charge liquide et le plus souvent d'environ 250 à 2000  $\text{Nm}^3/\text{m}^3$  et de préférence d'environ 300 à 1500  $\text{Nm}^3/\text{m}^3$ .

On opère de même utilement avec une pression partielle de l'hydrogène sulfuré réduite compatible avec la stabilité des catalyseurs sulfurés. Dans le cas préférée de la présente invention, la pression partielle de l'hydrogène sulfuré est de préférence inférieure à 0.05 MPa, de préférence à 0.03 MPa, encore mieux à 0.01 MPa.

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 donc d'une amélioration de la teneur en aromatique du produit et de son cétane 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 est effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs avec un ou plusieurs lits catalytiques et à courant descendant de liquide.

Dans la zone d'hydrotraitement on utilise au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrotraitement comprenant une fonction hydrodéshydrogénante et un support amorphe. On utilisera de préférence un catalyseur dont le support est par exemple choisi dans le groupe formée 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 mieux d'alumine  $\alpha$  ou  $\gamma$ .

## 8

La fonction hydrogénante est assurée par au moins un métal du groupe VIII et/ou du groupe VIB.

- Dans un cas avantageux, 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 (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.
- 10 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. 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. De préférence on utilisera un catalyseur à base de NiMo. Pour 15 les gazoles difficiles à hydrotraiter et pour de très fort taux d'hydrodésulfuration, il est connu de l'homme de l'art que la désulfuration d'un catalyseur à base de NiMo est supérieure à celle d'un catalyseur CoMo car le premier montre une fonction hydrogénante plus importante que le second. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0.5 à 10 % en poids de Nickel et de préférence 1 à 5 % en poids de Nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1 20 à 30 % en poids de molybdène et de préférence 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène (MoO<sub>3</sub>) sur un support minéral amorphe.

Le catalyseur peut également contenir un élément tel que du phosphore et/ou du bore. Cet élément peut avoir été introduit dans la matrice ou avoir été déposé sur le support. On peut 25 également déposer du silicium sur le support, seul ou avec le phosphore et/ou le bore.

La concentration en ledit élément est habituellement inférieure à environ 20 % en poids (calculé oxyde) et le plus souvent inférieure à environ 10 % en poids et elle 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 30 d'environ 0 à environ 10 % en poids.

## 9

Des catalyseurs préférés contiennent du silicium déposé sur un support (tel que alumine), éventuellement avec P et/ou B déposés également, et contenant aussi au moins un métal du GVIII (Ni, Co) et au moins un métal du GVIB (W, Mo).

- 5 Dans le procédé selon l'invention, les essences et les gazoles issus de procédé de conversion, comme par exemple l'hydrocraquage doux, sont très réfractaires à l'hydrotraitement si on les compare à des gazoles issus directement de la distillation atmosphérique des bruts.

10 Pour obtenir des teneurs en soufre très faibles, le point critique est la conversion des espèces les plus réfractaires, particulièrement les dibenzothiophènes di et trialkylés ou plus pour lesquels l'accès de l'atome de soufre au catalyseur est limité par les groupements alkyls. Pour cette famille de composés, la voie de l'hydrogénation d'un cycle aromatique avant la désulfuration par rupture de la liaison Csp<sup>3</sup>-S est plus rapide que la désulfuration directe par rupture de la liaison Csp<sup>2</sup>-S.

15

Les gazoles de conversion nécessitent donc des conditions opératoires très sévères pour atteindre les futures spécifications en soufre. Si l'on veut hydrotraiter ces gazoles de conversion dans des conditions opératoires permettant de maintenir des investissements modérés avec une durée de cycle raisonnable du catalyseur d'hydrotraitement, une optimisation de l'intégration des équipements du procédé est nécessaire.

20

Nous avons découvert qu'il est possible d'obtenir des gazoles de bonne qualité tout en minimisant les investissements par maximisation de la pression partielle d'hydrogène dans la deuxième étape.

25

Pour ce faire, selon cette disposition particulièrement avantageuse de l'invention, il est introduit de l'hydrogène d'appoint dans l'étape c) d'hydrotraitement.

De préférence, la quantité d'hydrogène d'appoint introduite à cette étape c), est supérieure à la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour obtenir les performances fixées dans les conditions opératoires fixées pour cette étape c).

30

Cela signifie que cette quantité est supérieure à celle nécessaire pour le niveau recherché d'hydrogénation des composés hydrogénables.

5 Si on réalise un bilan matière hydrogène entre l'entrée correspondant à la charge hydrocarbonée et la sortie correspondant aux effluents liquide et gazeux hors hydrogène séparé, la quantité d'hydrogène d'appoint est au moins égale à la différence du bilan matière, la différence trouvée correspond approximativement à la consommation chimique d'hydrogène.

10 Un moyen approprié de mesure de la teneur en hydrogène dans la charge ou l'effluent liquide est la mesure RMN-<sup>1</sup>H. Pour l'effluent gazeux, l'analyse chromatographique convient.

Dans un mode préféré, la totalité de l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé est introduite dans l'étape c).

15 Dès lors, la quantité amenée tiendra également compte de la consommation chimique d'hydrogène sur l'étape a) de façon à amener l'hydrogène nécessaire pour l'hydrogénation recherchée dans l'étape a) également.

Ainsi, dans le procédé, l'hydrogène d'appoint peut donc être introduit :

- au niveau de l'étape a) uniquement,
- 20 - au niveau de l'étape c) uniquement (disposition avantageuse et préférée)
- au niveau des étapes a et c) avec de préférence une quantité dans l'étape c) qui corresponde au critère décrit ci-dessus (disposition avantageuse).

25 Une autre conséquence est qu'il est possible d'optimiser l'appoint en hydrogène dans l'étape c) selon le niveau réfractaire des gazoles à traiter.

30 Cette disposition avantageuse de l'invention permet ainsi d'améliorer sensiblement les performances du catalyseur d'hydrotraitement et en particulier l'hydrodésulfuration pour des conditions de température et de pression totale données et qui correspondent à des valeurs industriellement praticables.

## 11

En effet, elle permet de maximiser la pression partielle hydrogène, donc la performance, sur l'étape c), tout en maintenant une pression totale des étapes a) et c) (et donc leur coût en investissement) quasiment identique.

- 5 Pour des charges de l'étape a) très soufrées (par exemple ayant au moins 1 % pds de soufre, ou au moins 2 %) qui produisent des gazoles de conversion réfractaires et soufrés, il est ainsi devenu possible d'obtenir des distillats moyens de bonnes qualités en particulier avec une faible teneur en soufre dans des conditions notamment de pression relativement basse et ainsi de limiter le coût des investissements nécessaires.

10

**Etape d) de séparation finale** sur une partie au moins, et de préférence la totalité de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c).

- 15 L'hydrogène est séparé de l'effluent. Il contient de faibles quantités de sulfure d'hydrogène et ne nécessite habituellement pas de traitement.

Le sulfure d'hydrogène est également séparé de l'effluent liquide et ainsi il est obtenu un gazole à au plus 50 ppm pds de soufre, et le plus souvent à moins de 10 ppm pds de soufre.

Du naphta est également obtenu en général.

20

#### Traitement et recyclage de l'hydrogène

Le gaz contenant l'hydrogène qui a été séparé dans l'étape b) est, si nécessaire, au moins en partie traité pour réduire sa teneur en  $H_2S$  (de préférence par lavage avec au moins une amine) avant de le recycler dans l'étape a) et éventuellement dans l'étape c).

25

Le gaz de recyclage contient, de préférence, une quantité  $H_2S$  supérieure à 0 % et jusqu'à 1 % mol. Avantageusement cette quantité est au moins 15 ppm, de préférence d'au moins 0,1 %, voire d'au moins 0,2 % mol.

- 30 Ainsi, par exemple, au moins une partie de la fraction gazeuse peut être envoyée dans une section de lavage aux amines où l' $H_2S$  est enlevé en totalité ; l'autre partie peut bi passer la section de lavage aux amines et être directement envoyée en recyclage après compression.

## 12

La présence de l'  $H_2S$  est utile pour maintenir les catalyseurs à l'état sulfuré dans les étapes a) et c) mais un excès de  $H_2S$  pourrait réduire l'hydrodésulfuration.

- 5 A l'hydrogène issu de l'étape b) éventuellement purifié, est additionné l'hydrogène séparé dans l'étape d). Le mélange est re-comprimé puis recyclé vers l'étape a) et éventuellement vers l'étape c).

- 10 En effet, dans le cas où de l'hydrogène d'appoint est introduit dans l'étape c), le recycle vers l'étape c) peut ne pas être nécessaire, notamment lorsque tout l'hydrogène d'appoint est introduit à l'étape c).

On peut avantageusement introduire l'hydrogène de recycle avec la charge entrant dans l'étape a) et/ou sous forme de quench entre les lits de catalyseurs.

15

Le gazole obtenu présente une teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds, généralement inférieur à 20 ppm, et le plus souvent inférieure à 10 ppm.

Par ailleurs, le cétane a été amélioré de 1 à 12 points, généralement de 1 à 7, ou encore de 1 à 5 points par rapport au gazole entrant en hydrotraitement.

- 20 Sa quantité totale d'aromatiques a été également réduite d'au moins 10 %, la réduction peut aller même jusqu'à 90 %.

La quantité de polyaromatiques dans le gazole final est d'au plus 11 % pds.

### **Installation**

- 25 L'invention concerne également une installation de traitement de charges pétrolières dont au moins 80 % pds bout au-dessus de 340°C et contenant au moins 0,05 % de soufre comprenant :

- a) une zone (I) d'hydrocraquage doux contenant au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrocraquage et munie d'une conduite (1) pour l'introduction de la charge à traiter,  
30 d'une conduite (2) pour la sortie de l'effluent hydrocraqué, et d'une conduite (29) pour l'introduction de l'hydrogène,

- b) une zone (II) de séparation incluant au moins un séparateur (3) (6) pour séparer le gaz riche en hydrogène par la conduite (4), pour séparer dans la conduite (7) le sulfure d'hydrogène et obtenir dans la conduite (8) une fraction liquide, et incluant également une colonne de distillation (9) pour séparer au moins une coupe distillat incluant une fraction gazole dans la conduite (11) et une fraction lourde dans la conduite (10),
- c) une zone (III) d'hydrotraitement contenant au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrotraitement pour traiter une fraction gazole obtenue à l'issue de l'étape b), munie d'une conduite pour l'introduction de la totalité de l'hydrogène et d'une conduite (12) pour la sortie de l'effluent hydrotraité,
- 10 d) une zone (IV) de séparation incluant au moins un séparateur (13) (16) pour séparer l'hydrogène par la conduite (14), pour séparer dans la conduite (17) le sulfure d'hydrogène et par la conduite (18) un gazole ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm; et

l'installation comportant une zone de traitement pour abaisser la teneur en H<sub>2</sub>S du gaz contenant de l'hydrogène de la conduite, un compresseur recomprimant le gaz issu de la zone et l'hydrogène amené par la conduite, et une conduite de recyclage de l'hydrogène dans la zone.

Elle sera mieux comprise à partir de la figure 1 qui illustre un mode réalisation préféré de l'invention.

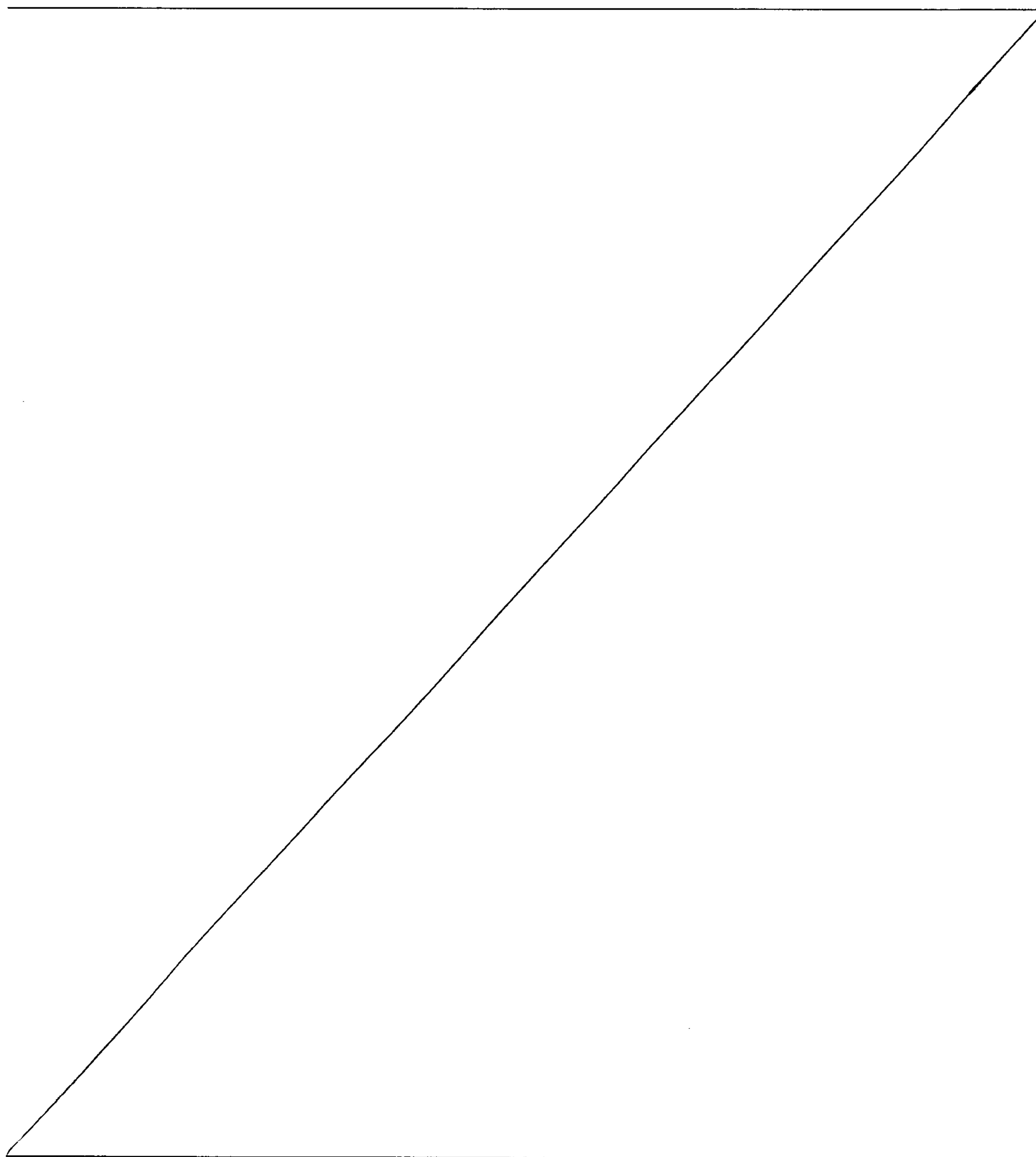
20

La charge à traiter (telle que définie précédemment) entre par une conduite (1) dans une zone (I) d'hydrocraquage doux qui contient au moins un lit fixe d'un catalyseur d'hydrocraquage. L'effluent hydrocraqué obtenu dans la conduite (2) est envoyé dans la zone (II) de séparation.

L'effluent hydrocraqué passe d'abord dans un séparateur (3) séparant d'une part un gaz contenant de l'hydrogène (phase gazeuse) dans la conduite (4) et d'autre part un effluent liquide dans la conduite (5). On peut utiliser un séparateur chaud suivi d'un séparateur froid (préféré) ou un séparateur froid uniquement.

13a

L'effluent liquide est envoyé dans un séparateur (6), et qui est de préférence un strippeur à la vapeur, pour séparer le sulfure d'hydrogène de l'effluent hydrocarboné. Dans le même temps, au moins une partie de la fraction naphta peut être séparée avec le sulfure d'hydrogène. Le sulfure d'hydrogène avec ledit naphta sort par la conduite (7) tandis que l'effluent hydrocarboné est obtenu dans la conduite (8).



## 14

L'effluent hydrocarboné passe ensuite dans une colonne à distiller (9) et il est séparé au moins une coupe distillat incluant une fraction gazole et se retrouvant dans la conduite (11), il est également séparé une fraction plus lourde que le gazole et se retrouvant dans la conduite (10).

- 5 En général le naphta séparé au niveau du séparateur (6) est stabilisé ( $H_2S$  éliminé). Dans une disposition avantageuse, le naphta stabilisé est injecté dans l'effluent entrant à la colonne (9).

Au niveau de la colonne (9), le naphta peut être séparé dans une conduite supplémentaire non représentée sur la figure 1.

10

Selon le figure 1, la colonne (9) sépare une fraction gazole mélangée au naphta, dans la conduite (11). La fraction de la conduite (10) est avantageusement envoyée dans la zone (V) de craquage catalytique.

- 15 Le naphta obtenu séparément, additionné éventuellement du naphta séparé dans la zone (IV) est avantageusement séparé en essences lourde et légère, l'essence lourde étant envoyée dans une zone de reformage et l'essence légère dans une zone où est réalisée l'isomérisation des paraffines.

- 20 Sur la figure 1, on a schématisé en lignes pointillées la zone (II) de séparation formée de séparateurs (3) (6) et de la colonne (9).

La coupe distillat est ensuite envoyée (seule ou éventuellement additionnée d'une coupe) naphta et/ou gazole extérieure au procédé) dans une zone (III) d'hydrotraitement munie d'au

- 25 moins un lit fixe d'un catalyseur d'hydrotraitement.

L'effluent hydrotraité obtenu sort par la conduite (12) pour être envoyé dans la zone (IV) de séparation schématisée en pointillés sur la figure 1.

Elle comporte ici un séparateur (13), de préférence un séparateur froid, où sont séparés une

- 30 phase gazeuse sortant par la conduite (14) et une phase liquide sortant par la conduite (15).

15

La phase liquide est envoyée dans un séparateur (16) de préférence un strippeur, pour enlever le sulfure d'hydrogène sortant dans la conduite (17), le plus souvent en mélange avec le naphta. Il est soutiré une fraction gazole par la conduite (18), fraction qui est conforme aux spécifications sur le soufre i.e. ayant moins de 50 ppm pds de soufre est généralement moins de 10 ppm. Le mélange H<sub>2</sub>S –naphta est ensuite éventuellement traité pour récupérer la fraction naphta purifiée.

Le procédé et l'installation selon l'invention comportent également avantageusement une boucle de recyclage de l'hydrogène pour les 2 zones (I) et (II) et qui est maintenant décrite à partir de la figure 1.

Le gaz contenant l'hydrogène (phase gazeuse de la conduite (4) séparé dans la zone (II)) est traité pour réduire sa teneur en soufre et éventuellement éliminer les composés hydrocarbonés qui ont pu passer lors de la séparation.

15

Avantageusement et selon la figure 1, la phase gazeuse de la conduite (4) est envoyée dans un aéroréfrigérant (19) après avoir été lavée par l'eau injectée par la conduite (20) et en partie condensée par une fraction hydrocarbonée envoyée par la ligne (21). L'effluent de l'aéroréfrigérant est envoyé dans une zone (22) de séparation où sont séparés l'eau qui est soutirée par la conduite (23), une fraction hydrocarbonée par la conduite (21) et une phase gazeuse par la conduite (24).

Une partie de la fraction hydrocarbonée de la conduite (21) est envoyée dans la zone (II) de séparation, et avantageusement dans la conduite (5).

On a décrit ici un mode de réalisation particulier pour séparer les composés hydrocarbonés entraînés, tout autre mode connu de l'homme du métier convient.

La phase gazeuse obtenue dans la conduite (24) débarrassée des composés hydrocarbonés est, si nécessaire, envoyée dans une unité (25) de traitement pour réduire la teneur en soufre.

30

Avantageusement, il s'agit d'un traitement avec au moins une amine.

## 16

Dans certains cas, il suffit qu'une partie seulement de la phase gazeuse soit traitée. Dans d'autre cas, la totalité devra être traitée, c'est ce qui est illustré sur la fig 1, où une partie de la phase gazeuse ans la conduite (26) ne passe pas dans l'unité (25).

- 5 Le gaz contenant l'hydrogène ainsi éventuellement purifié est alors re-comprimé dans le compresseur (27).

De préférence, avant la compression, il est ajouté l'hydrogène séparé dans la conduite (14).

- 10 Le mélange comprimé est alors recyclé en partie vers la zone (III) d'hydrotraitement (Etape c) et en partie vers la zone (I) d'hydrocraquage doux (étape a) par respectivement les conduites (28) et (29).

- 15 Sur la figure 1, on montre que l'hydrogène de recyclage est introduite à l'entrée des zones réactionnelles avec la charge liquide. On peut également introduire une partie de l'hydrogène entre les lits catalytiques afin de contrôler la température d'entrée du lit ("quench").

- 20 Dans la réalisation préférée de la figure 1, la totalité de l'hydrogène d'appoint est introduit par la conduite (30) au niveau de la zone (II). Dans cette réalisation, il n' a pas de conduite amenant de l'hydrogène d'appoint au niveau de zone (I).

Dans une autre réalisation, on peut prévoir une conduite amenant de l'hydrogène d'appoint au niveau de la zone (I).

- 25 Une réalisation avantageuse comporte , pour l'hydrogène d'appoint, une conduite au niveau de la zone (I) et une conduite au niveau de la zone (II).

Comme montré figure 1, un mode préféré pour amener l'hydrogène à la zone (III) consiste à prévoir une conduite pour le recyclage et une conduite pour l'appoint .

30

L'invention ainsi décrite présente de nombreux avantages. Outre ceux déjà décrits, on peut noter que, dans le mode de réalisation préféré où les pressions sont identiques pour les étapes

17

a) et c), du fait du système unique de re-circulation des gaz il est permis de n'utiliser qu'un seul compresseur de recyclage pour les deux zones réactionnelles réduisant ainsi encore les investissements.

5 L'invention fonctionnant à des pressions modérées, les investissements sont réduits.

Par ailleurs, il est produit une charge de très bonne qualité pour le craquage catalytique (basse teneur en soufre et azote, enrichissement modéré en hydrogène).

## 10 Exemples

Ces exemples ont été obtenus dans une unité pilote qui diffère d'une unité industrielle par le fait que les fluides sont mode up-flow dans l'unité pilote. Il a été montré ailleurs que ce mode d'opération en unité pilote donne des résultats qui sont équivalents à ceux d'une unité industrielle opérant en mode trickle bed.

15

Exemple 1 (appoint d'H<sub>2</sub> à l'entrée de l'hydrocraquage MHDC et à l'entrée de l'HDT).

La charge est un distillat sous vide contenant 3 % pds de soufre. La conversion de l'intervalle de distillation dans la zone d'hydrocraquage est de 35 % de la fraction 360°C+. Après  
20 séparation une coupe gazole est obtenue contenant 250 ppm poids de soufre. Cette coupe gazole est hydrotraitée dans un réacteur dédié.

Le procédé est opéré selon le schéma de la figure 1 excepté que l'appoint d'H<sub>2</sub> est dédié à chaque unité d'hydrocraquage et d'hydrotraitement. Le recyclage du gaz riche en hydrogène  
25 est commun aux deux unités avec un lavage aux amines du gaz séparé à l'étape b).

La pureté en hydrogène du gaz de recyclage est de 77.1 % mol. La pression partielle d'hydrogène est de 56.1 bar en sortie de la section d'hydrocraquage et de 54.0 bar en sortie de la section d'hydrotraitement. Les conditions opératoires utilisées pour obtenir une coupe  
30 gazole ayant environ 14 ppm de soufre sont :

Pression partielle hydrogène (PpH<sub>2</sub>) = 54 bar

Vitesse spatiale (VVH) = 0.62

18

Température de réaction (WABT) = 350°C

Exemple 2 (appoint d'H<sub>2</sub> unique à l'entrée de l'HDT correspondant à la totalité de la consommation d'H<sub>2</sub> de la section MHDC + HDT).

5

Avec la même charge, les mêmes conditions opératoires en hydrocraquage, le même traitement du gaz hydrogène, la pureté en hydrogène du gaz de recyclage est de 78.8 % mol. La pression partielle d'hydrogène est alors de 56.3 bar en sortie de la section d'hydrocraquage et de 66.2 bar en sortie de la section d'hydrotraitement pour une pression totale à l'aspiration du compresseur de recyclage augmentée de 2.5 bar. Les conditions opératoires utilisées pour obtenir une coupe gazole ayant moins de 10 ppm de soufre sont :

10

Pression partielle hydrogène (PpH<sub>2</sub>) = 66 bar

Vitesse spatiale (VVH) = 0.62

Température de réaction (WABT) = 350°C

15

20

Ceci montre que l'injection de la totalité de l'appoint d'hydrogène dans le réacteur d'HDT comme décrit dans le mode préféré de la présente invention permet d'augmenter très nettement la pression partielle d'hydrogène favorable à une très forte désulfuration. Cet aspect de la présente invention permet donc soit d'opérer avec un débit de charge à la section d'hydrotraitement plus important comme montré dans cet exemple, soit de travailler avec une température plus faible favorable à une plus grande durée de vie du catalyseur, soit d'obtenir une désulfuration plus importante en conservant le débit et la température de l'exemple 1.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de traitement de charges pétrolières dont au moins 80% pds bout au-dessus de 340°C, et contenant au moins 0,05% pds de soufre, pour produire au moins une coupe gazole à teneur en soufre d'au plus 50 ppm pds, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

- 10 a) hydrocraquage doux en lit fixe en présence d'au moins un catalyseur à une température de 330 - 500°C, une pression d'au moins 2 MPa et inférieure à 12 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 h<sup>-1</sup> à 10 h<sup>-1</sup> et en présence de 100 - 5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge, la conversion nette en produits bouillant en-dessous de 360°C étant de 10-50% pds,
- b) séparation à partir de l'effluent d'un gaz contenant de l'hydrogène, du sulfure d'hydrogène formé dans l'étape a) et d'une fraction plus lourde que le gazole, à l'issue de laquelle ledit gaz contenant de l'hydrogène est recyclé vers l'étape a),
- c) hydrotraitement, par contact avec au moins un catalyseur, d'au moins une coupe distillat obtenue dans l'étape b) et incluant une fraction gazole, à une température de 300-500°C, une pression de 2-12 MPa, une vitesse spatiale horaire de 0,1 - 10 h<sup>-1</sup> et en présence de 200 - 5000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène/m<sup>3</sup> de charge,
- 20 d) séparation de l'hydrogène, des gaz et d'au moins une coupe gazole à teneur en soufre inférieure à 50 ppm pds, l'hydrogène séparé additionné de l'hydrogène issu de l'étape b), est recomprimé puis recyclé vers l'étape a),
- et procédé dans lequel la totalité de l'hydrogène d'appoint nécessaire au procédé est amené à l'étape c).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la quantité d'hydrogène d'appoint introduite à l'étape c) est supérieure à la consommation chimique d'hydrogène nécessaire pour obtenir les performances fixées dans les conditions opératoires fixées pour l'étape c).

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel ladite fraction lourde est envoyée dans un procédé de craquage catalytique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la pression partielle  $H_2S$  en sortie de l'étape a) est 0,1-0,4 MPa et en sortie de l'étape c) inférieur à 0,05 MPa.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel à l'étape b) on sépare également le naphtha et il passe dans l'étape c) une fraction gazole.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel il passe  
10 dans l'étape c) une fraction gazole mélangée au naphtha.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel une partie au moins du gaz contenant de l'hydrogène séparé à l'étape b) est traité pour réduire sa teneur en sulfure d'hydrogène puis recyclé vers l'étape a), le gaz de recyclage contenant du sulfure d'hydrogène et à raison de 1% mol au plus.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le traitement est un lavage avec au moins une amine.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, dans lequel l'hydrogène est également recyclé dans l'étape c).
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel les  
20 fractions séparées aux étapes b) et d) sont séparées en essences lourdes et légères, l'essence lourde étant envoyée en réformage et l'essence légère en isomérisation des paraffines.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel une fraction d'hydrocarbures choisie dans le groupe formé par les LCO est ajouté à la coupe alimentant l'étape c).

12. Installation de traitement de charges pétrolières dont au moins 80% pds bout au-dessus de 340°C et contenant au moins 0,05% de soufre comprenant:

- a) une zone (I) d'hydrocraquage doux contenant au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrocraquage et munie d'une conduite (1) pour l'introduction de la charge à traiter, d'une conduite (2) pour la sortie de l'effluent hydrocraqué, et d'une conduite (29) pour l'introduction de l'hydrogène,
  - 10 b) une zone (II) de séparation incluant au moins un séparateur (3) (6) pour séparer le gaz riche en hydrogène par la conduite (4), pour séparer dans la conduite (7) le sulfure d'hydrogène et obtenir dans la conduite (8) une fraction liquide, et incluant également une colonne de distillation (9) pour séparer au moins une coupe distillat incluant une fraction gazole dans la conduite (11) et une fraction lourde dans la conduite (10),
  - c) une zone (III) d'hydrotraitement contenant au moins un lit fixe de catalyseur d'hydrotraitement pour traiter une fraction gazole obtenue à l'issue de l'étape b), munie d'une conduite pour l'introduction de la totalité de l'hydrogène et d'une conduite (12) pour la sortie de l'effluent hydrotraité,
  - 20 d) une zone (IV) de séparation incluant au moins un séparateur (13) (16) pour séparer l'hydrogène par la conduite (14), pour séparer dans la conduite (17) le sulfure d'hydrogène et par la conduite (18) un gazole ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm, et
- l'installation comportant une zone (25) de traitement pour abaisser la teneur en H<sub>2</sub>S du gaz contenant de l'hydrogène de la conduite (4), un compresseur (27) recomprimant le gaz issu de la zone (25) et l'hydrogène amené par la conduite (14), et une conduite (29) de recyclage de l'hydrogène dans la zone (I).

13. Installation selon la revendication 12, comportant également une zone (V) de craquage catalytique dans laquelle est envoyée ladite fraction lourde par la conduite (10).

14. Installation selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, dans laquelle la zone (II) comporte un séparateur gaz/liquide (3) pour séparer un gaz contenant de l'hydrogène par la conduite (4), puis un séparateur (6) admettant l'effluent issu du séparateur (3) pour séparer le sulfure d'hydrogène et du naphta par la conduite (7) et obtenir une fraction liquide dans la conduite (8), ladite zone (II) comportant également une colonne (9) de distillation pour séparer par la conduite (11) une coupe naphta + gazole et par la conduite (10) une fraction plus lourde que le gazole et la conduite (10) est reliée à une zone (V) de craquage catalytique.

15. Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans laquelle la zone (II) comporte un séparateur gaz liquide (3) pour séparer un gaz contenant de l'hydrogène par la conduite (4), puis un séparateur (6) admettant l'effluent issu du séparateur (3) pour séparer le sulfure d'hydrogène et du naphta par la conduite (7) et obtenir une fraction liquide dans la conduite (8), sur la conduite (7) est disposé un stabilisateur pour enlever le sulfure d'hydrogène, le naphta purifié étant envoyé dans la conduite (8), ladite zone (II) comportant également une colonne (9) de distillation pour séparer le naphta, une fraction plus lourde que le gazole par la conduite (10), et une coupe gazole par la conduite (11), la conduite (10) étant relié à la zone (V) de craquage catalytique.

16. Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, également munie d'une conduite (28) de recyclage de l'hydrogène dans la zone (III).

17. Installation selon l'une quelconque des revendication 12 à 16, également munie d'une conduite (30) amenant de l'hydrogène d'appoint dans la zone (III).

