



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/10/01

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1998/04/02

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/02/13

(30) Priorité/Priority: 1996/10/02 (FR96 12 103)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 65/12* (2006.01),
C10G 67/04 (2006.01), *C10G 69/04* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
MOREL, FREDERIC, FR;
CHAPUS, THIERRY, FR;
KRESSMANN, STEPHANE, FR;
DUPLAN, JEAN-LUC, FR;
BILLON, ALAIN, FR;
HEINRICH, GERARD, FR

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

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION D'UNE FRACTION LOURDE D'HYDROCARBURES IMPLIQUANT UNE
HYDRODEMÉTALLISATION EN LIT BOUILLONNANT DE CATALYSEUR

(54) Title: CONVERSION PROCESS FOR A HEAVY HYDROCARBON FRACTION INVOLVING
HYDRODEMÉTALLATION IN A CATALYTIC BUBBLING FLUIDIZED BED

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures dans lequel on traite la charge hydrocarbonée dans une section d'hydroconversion, en présence d'hydrogène, comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, ledit réacteur comportant au moins un moyen de soutirage du catalyseur hors dudit réacteur et au moins un moyen d'appoint de catalyseur frais dans ledit réacteur, on envoie au moins une partie de l'effluent liquide hydroconverti issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique, on envoie au moins une partie de ce résidu atmosphérique dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide, au moins une partie de ce résidu sous vide est envoyé dans une section de désasphaltage à partir de laquelle on récupère une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel, au moins une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée est envoyée dans une section d'hydrotraitement à partir de laquelle on obtient après séparation par distillation atmosphérique une fraction gazeuse, un distillat atmosphérique et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée.



PRECIS DE LA DIVULGATION

Procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures dans lequel on traite la charge hydrocarbonée dans une section d'hydroconversion, en présence d'hydrogène, comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, ledit réacteur comportant au moins un moyen de soutirage du catalyseur hors dudit réacteur et au moins un moyen d'appoint de catalyseur frais dans ledit réacteur, on envoie au moins une partie de l'effluent liquide hydroconverti issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique, on envoie au moins une partie de ce résidu atmosphérique dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide, au moins une partie de ce résidu sous vide est envoyé dans une section de désasphaltage à partir de laquelle on récupère une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel, au moins une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée est envoyée dans une section d'hydrotraitement à partir de laquelle on obtient après séparation par distillation atmosphérique une fraction gazeuse, un distillat atmosphérique et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée.

PROCÉDÉ DE CONVERSION D'UNE FRACTION LOURDE D'HYDROCARBURES
IMPLIQUANT UNE HYDRODÉMÉTALLISATION EN LIT
BOUILLONNANT DE CATALYSEUR

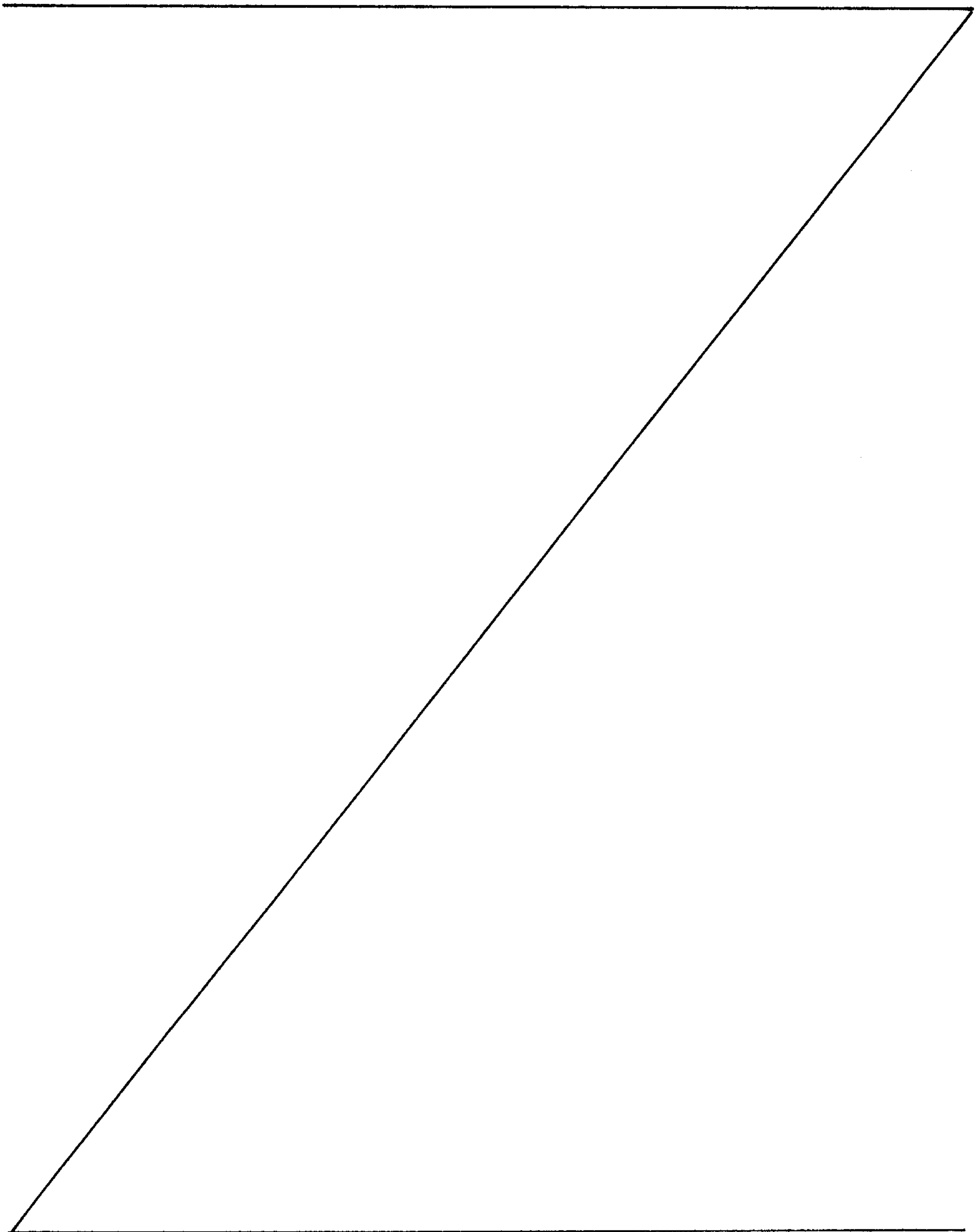
La présente invention concerne le raffinage et la conversion des fractions lourdes d'hydrocarbures contenant entre autre des asphaltènes et des impuretés soufrées et métalliques. Elle concerne plus particulièrement un procédé permettant de convertir au moins en partie une charge dont la teneur en carbone Conradson est supérieure à 10 et le plus souvent supérieure à 15 et même supérieure à 20, par exemple un
10 résidu sous vide d'un pétrole brut en un produit ayant un carbone Conradson suffisamment faible et une teneur en métaux et en soufre suffisamment basse pour qu'il puisse être par exemple utilisé comme charge pour fabriquer du gazole et de l'essence par craquage catalytique dans une unité classique de craquage catalytique en lit fluide et/ou dans une unité de craquage catalytique en lit fluide comportant un système de double régénération et éventuellement un système de refroidissement du catalyseur au niveau de la régénération. La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'essence et/ou de gazole comportant au moins une étape de craquage catalytique en lit fluidisé.

20 Au fur et à mesure que les raffineurs augmentent la portion d'huile brute plus lourde et de qualité moindre dans la charge à traiter, il devient de plus en plus nécessaire de disposer de processus particuliers spécialement adaptés aux traitements de ces fractions lourdes résiduelles de pétrole, d'huile de schiste, ou de matières semblables contenant des asphaltènes et ayant une forte teneur en carbone Conradson.

C'est ainsi que le brevet EP-B-435242 décrit un procédé de traitement de charge de ce type comprenant une étape d'hydrotraitement à l'aide d'un catalyseur unique dans
30 des conditions permettant de diminuer la teneur en soufre et en impuretés métalliques, la mise en contact de l'effluent total à teneur réduite en soufre issu de l'hydrotraitement avec un solvant dans des conditions d'extraction des asphaltènes permettant de récupérer un extrait relativement pauvre en asphaltène et en impuretés métalliques et l'envoi de cet extrait dans une unité de craquage catalytique en vue de produire des produits hydrocarbonés de faible poids moléculaire. Dans une forme

1a

préférée selon le texte de ce brevet on effectuera une viscoréduction du produit issu de la première étape et c'est le produit issu de la viscoréduction qui est envoyé à l'étape d'extraction par solvant des asphaltènes. Selon l'exemple 1 de ce brevet la charge traité était un résidu atmosphérique. Il semble difficile de pouvoir produire suivant l'enseignement de ce brevet une charge ayant les caractéristiques



nécessaires pour être traitée dans un réacteur de craquage catalytique classique en vue de produire un carburant à partir de résidus sous vide à très forte teneur en métaux (supérieure à 50 ppm, souvent supérieure à 100 ppm et le plus souvent supérieur à 200 ppm) et à forte teneur en carbone Conradson. En effet la limite de la teneur en métaux actuelle des charges industrielles utilisables est d'environ 20 à 25 ppm de métaux et la limite en ce qui concerne la teneur en carbone Conradson est d'environ 3 % pour une unité classique de craquage catalytique et d'environ 8 % dans le cas d'une unité spécialement aménagée pour le craquage de charge lourdes. L'utilisation de charges dont les teneurs en impuretés métalliques sont aux limites supérieures ou au dessus de ces limites supérieures mentionnées ci-devant entraîne une très importante désactivation du catalyseur nécessitant un appoint considérable de catalyseur frais ce qui est très pénalisant pour le procédé voir même rédhibitoire. De plus ce procédé implique l'utilisation de quantités très importantes de solvant pour le désasphaltage puisque c'est la totalité du produit hydrotraité et de préférence viscoréduit qui est désasphalté. L'utilisation d'un catalyseur unique d'hydrotraitement limite les performances en élimination des impuretés métallique à des valeurs inférieures à 75 % (tableau I exemple II) et/ou en désulfuration à des valeurs inférieures ou égales à 85 % (tableau I exemple II). Cette technique ne permettra d'obtenir une charge traitable dans un FCC classique que si on désasphalte l'huile hydrotraitée, éventuellement viscoréduite, avec un solvant de type C3 ce qui limite très fortement le rendement.

La présente invention a pour objet de palier les inconvénients décrits ci-devant et de permettre d'obtenir à partir de charges très fortement chargées en métaux et à forte teneur en carbone Conradson et en soufre un produit démétallisé à plus de 80 % et le plus souvent à au moins 90 %, désulfuré à plus de 80 % et le plus souvent à au moins 85 % et dont le carbone Conradson sera inférieur ou égal à 8 ce qui permet d'envoyer ce produit dans un réacteur de craquage catalytique de résidu tel qu'un réacteur à double régénération et de préférence un carbone Conradson inférieur ou égal à environ 3 ce qui permet d'envoyer ce produit dans un réacteur de craquage catalytique classique.

Les charges pouvant être traitées selon la présente invention renferment habituellement outre les quantités de métaux (essentiellement du vanadium et/ou du

nickel) mentionnées ci-devant, au moins 0,5 % en poids de soufre, souvent plus de 1 % en poids de soufre, très souvent plus de 2 % en poids de soufre et le plus souvent jusqu'à 4 % voire même jusqu'à 10 % en poids de soufre et au moins 1 % en poids d'asphaltènes C₇. La teneur en asphaltènes C₇ des charges traitées dans le

5 cadre de la présente invention est souvent supérieure à 2 % et très souvent supérieure à 5 % en poids et peut égaler ou même dépasser 24 % en poids . Ces charges sont par exemple celles dont les caractéristiques sont données dans l'article de BILLON et autres publié en 1994 dans le volume 49 numéro 5 de la revue de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE PAGES 495 à 507.

10

Dans sa forme la plus large la présente invention se définit comme un procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures ayant une teneur en carbone Conradson d'au moins 10, une teneur en métaux d'au moins 50 ppm et souvent d'au moins 100 ppm et très souvent d'au moins 200 ppm en poids, une teneur en

15 asphaltène au C₇ d'au moins 1 %, souvent d'au moins 2 % et très souvent d'au moins 5 % en poids et une teneur en soufre d'au moins 0,5 %, souvent d'au moins 1 % et très souvent d'au moins 2 % en poids caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

20 a) on traite la charge hydrocarbonée dans une section d'hydroconversion, en présence d'hydrogène, comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, ledit réacteur comportant au moins un moyen de soutirage du catalyseur hors dudit réacteur et au moins un moyen d'appoint de

25 catalyseur frais dans ledit réacteur, dans des conditions permettant d'obtenir un effluent liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux et en soufre,

b) on envoie au moins une partie, et souvent la totalité, de l'effluent liquide hydroconverti issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir

30 de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique,

c) on envoie au moins une partie, et souvent la totalité, du résidu atmosphérique obtenu à l'étape b) dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide,

5 d) au moins une partie et de préférence la totalité du résidu sous vide obtenu à l'étape c) est envoyé dans une section de désasphaltage dans laquelle il est traité dans une section d'extraction à l'aide d'un solvant dans des conditions permettant d'obtenir une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel,

10 e) au moins une partie et de préférence la totalité de la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d) est envoyée dans une section d'hydrotraitement, de préférence en mélange avec au moins une partie du distillat sous vide obtenu à l'étape c) voire avec la totalité de ce distillat sous vide, dans laquelle elle est hydrotraité dans des conditions permettant de réduire en particulier sa teneur en
15 métaux, en soufre et en carbone Conradson et d'obtenir après séparation par distillation atmosphérique une fraction gazeuse, un distillat atmosphérique que l'on peut scinder en une fraction essence et en une fraction gazole qui sont le plus souvent envoyées au moins en partie aux pools carburants correspondant et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée.

20

Selon une variante la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée issue de l'étape e) est envoyée dans une section de craquage catalytique (étape f)) éventuellement en mélange avec au moins une partie du distillat sous vide obtenu à l'étape c) dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire
25 une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction slurry.

La fraction gazeuse contient principalement des hydrocarbures saturés et insaturés ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans leur molécules (méthane, éthane, propane, butanes, éthylène, propylène, butylènes). La fraction essence est par exemple au
30 moins en partie et de préférence en totalité envoyée au pool carburant. La fraction gazole est par exemple envoyée au moins en partie à l'étape a). La fraction slurry est le plus souvent au moins en partie voire en totalité envoyée au pool fuel lourd de la raffinerie généralement après séparation des fines particules qu'elle contient en suspension. Dans une autre forme de réalisation de l'invention cette fraction slurry est

au moins en partie voire en totalité renvoyée à l'entrée du craquage catalytique de l'étape f).

Les conditions de l'étape a) de traitement de la charge en présence d'hydrogène sont habituellement les suivantes. Dans la zone d'hydroconversion on utilise au moins un catalyseur granulaire classique d'hydroconversion. 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. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % en poids de nickel et de préférence de 1 à 5 % en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1 à 30 % en poids de molybdène de préférence de 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) sur un support, par exemple un support d'alumine. Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudé ou de bille.

15

Cette étape a) est par exemple mise en oeuvre dans les conditions du procédé H-OIL tel que décrit par exemple dans les brevets US-A-4521295 ou US-A-4495060 ou US-A-4457831 ou US-A-4354852 ou dans l'article Aiche, March 19-23, HOUSTON, Texas, paper number 46d, Second generation ebullated bed technology.

20

On opère habituellement dans cette étape a) sous une pression absolue de 5 à 35 MPa et le plus souvent de 10 à 25 MPa à une température d'environ 300 à environ 500 °C et souvent d'environ 350 à environ 450 °C. La VVH du liquide et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs importants que l'on choisit en fonction des caractéristiques de la charge à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH du liquide est d'environ 0,1 à environ 5 h⁻¹ et de préférence d'environ 0,15 à environ 2 h⁻¹. Le catalyseur usagé est en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage en bas du réacteur et introduction en haut du réacteur de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,05 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs

30

permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion. L'unité comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur.

5

Dans cette étape a) on peut utiliser au moins un catalyseur, assurant à la fois la démétallisation et la désulfuration, dans des conditions permettant d'obtenir une charge liquide à teneur réduite en métaux, en carbone Conradson et en soufre et permettant d'obtenir une forte conversion en produits légers c'est-à-dire en particulier
10 en fractions carburants essence et gazole.

Dans la zone de distillation atmosphérique dans l'étape b) les conditions sont généralement choisies de manière à ce que le point de coupe soit d'environ 300 à environ 400 °C et de préférence d'environ 340 à environ 380 °C. Le distillat ainsi
15 obtenu est habituellement envoyé le plus souvent après séparation en une fraction essence et en une fraction gazole aux pools carburants correspondants. Dans une forme particulière de mise en oeuvre au moins une partie, voire la totalité, de la fraction gazole du distillat atmosphérique peut être envoyé à l'étape e) d'hydrotraitement. Le résidu atmosphérique peut être envoyé au moins en partie au
20 pool fuel de la raffinerie.

Dans la zone de distillation sous vide dans l'étape c) où l'on traite le résidu atmosphérique obtenu à l'étape b) les conditions sont généralement choisies de manière à ce que le point de coupe soit d'environ 450 à 600 °C et le plus souvent
25 d'environ 500 à 550 °C. Le distillat ainsi obtenu est habituellement envoyé au moins en partie à l'étape e) d'hydrotraitement et le résidu sous vide est au moins en partie envoyé à l'étape d) de désasphaltage. Dans une forme particulière de réalisation de l'invention une partie au moins du résidu sous vide est envoyé au pool fuel lourd de la raffinerie. Il est aussi possible de recycler au moins une partie du résidu sous vide à
30 l'étape a) d'hydroconversion.

L'étape d) de désasphaltage à l'aide d'un solvant est effectuée dans des conditions classiques bien connues de l'homme du métier. On peut ainsi se référer à l'article de BILLON et autres publié en 1994 dans le volume 49 numéro 5 de la revue de

l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE PAGES 495 à 507 ou encore à la description donnée dans la description du brevet français FR-B-2480773 ou dans la description du brevet FR-B-2681871 au nom de la demanderesse ou encore dans la description du brevet US-A-4715946 au nom de la demanderesse. Le désasphaltage est habituellement effectué à une température de 60 à 250 °C avec au moins un solvant hydrocarboné ayant de 3 à 7 atomes de carbone éventuellement additionné d'au moins un additif. Les solvants utilisables et les additifs sont largement décrits dans les documents cités ci-devant et dans les documents de brevet US-A-1948296, US-A-2081473, 10 US-A-2587643, US-A-2882219, US-A-3278415 et US-A-3331394 par exemple. Il est également possible d'effectuer la récupération du solvant selon le procédé opticritique c'est-à-dire en utilisant un solvant dans des conditions supercritiques. Ce procédé permet en particulier d'améliorer notablement l'économie globale du procédé. Ce désasphaltage peut être fait dans un mélangeur-décanteur ou dans une colonne d'extraction. Dans le cadre de la présente invention on préfère la technique utilisant au moins une colonne d'extraction.

L'étape e) d'hydrotraitement de la coupe hydrocarbonée désasphaltée est effectuée 20 dans des conditions classiques d'hydrotraitement en lit fixe d'une fraction hydrocarbonée liquide. On opère habituellement sous une pression absolue de 5 à 25 MPa et le plus souvent de 5 à 12 MPa à une température d'environ 300 à environ 500 °C et souvent d'environ 350 à environ 430° C. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs important que l'on choisit en fonction des caractéristiques de la charge à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH se situe dans une gamme allant d'environ 0,1 h⁻¹ à environ 10 h⁻¹ et de préférence environ 0,3 h⁻¹ à environ 1 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangé à la charge est habituellement d'environ 50 à environ 5000 normaux mètres cube(Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide et le plus souvent d'environ 100 à 30 environ 3000 Nm³/m³. On peut utiliser un catalyseur classique tels que par exemple un catalyseur contenant du cobalt et du molybdène sur un support à base d'alumine : voir par exemple ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, PAGE 67 TABLEAU 4. On utilisera par exemple l'un des catalyseurs vendus par la société PROCATALYSE sous la référence HR306C ou

HR316C qui contiennent du cobalt et du molybdène ou celui vendu sous la référence HR348 qui contient du nickel et du molybdène. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en incluant dans cette étape un ou plusieurs lits catalytiques de garde en tête du réacteur, ou dans un ou plusieurs réacteurs dit de garde, afin de piéger les dernières traces de métaux encore présentes dans le produit avant son introduction dans cette étape e). On peut utiliser un ou plusieurs catalyseurs soit dans le même réacteur, soit dans plusieurs réacteurs habituellement en série. Les produits obtenus au cours de cette étape sont habituellement envoyés dans une zone de séparation à partir de laquelle on récupère une fraction gazeuse et une fraction liquide qui peut elle même être envoyée dans une deuxième zone de séparation dans laquelle elle peut être scindée en fractions légères par exemple essence et gazole que l'on peut envoyer au pools carburants et en une fraction plus lourde. Habituellement cette fraction plus lourde a un point d'ébullition initial d'au moins 340 °C et le plus souvent d'au moins 370 °C. Cette fraction plus lourde peut, au moins en partie, être envoyée au pool fuel lourd à très basse teneur en soufre (habituellement inférieure à 0,5 % en poids) de la raffinerie.

Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, il est avantageux de prévoir au moins un moyen permettant d'améliorer la viscosité de la charge globale que l'on traite dans l'étape a) d'hydroconversion en lit bouillonnant. En effet, une viscosité basse permet une mise en oeuvre plus efficace de la pompe employée pour la recirculation du liquide. Par ailleurs, la dilution de la charge fraîche par une fraction hydrocarbonée permet une réduction du rapport gaz/liquide, et donc diminue largement les risques de désamorçage de la pompe de recirculation du liquide à l'intérieur du réacteur. Selon cette réalisation particulière, on peut envoyer dans l'étape a) au moins une partie du distillat obtenu par distillation atmosphérique à l'étape b), et/ou au moins une partie du distillat obtenu par distillation sous vide à l'étape c), et/ou au moins une partie de la fraction carburant (distillat atmosphérique) obtenue à l'étape e), et/ou au moins une partie de la fraction liquide lourde obtenue à l'étape e).

Enfin selon la variante mentionnée ci-devant dans une étape f) de craquage catalytique au moins une partie de la fraction plus lourde de la charge hydrotraitee obtenue à l'étape e) peut être envoyée dans une section de craquage catalytique classique dans laquelle elle est craquée catalytiquement de manière classique dans

des conditions bien connues des hommes du métier pour produire une fraction carburant (comprenant une fraction essence et une fraction gazole) que l'on envoie habituellement au moins en partie aux pools carburants et une fraction slurry qui sera par exemple au moins en partie, voire en totalité, envoyée au pool fuel lourd ou
5 recyclée au moins en partie, voire en totalité, à l'étape f) de craquage catalytique. Dans une forme particulière de réalisation de l'invention une partie de la fraction gazole, obtenue au cours de cette étape f) est recyclée soit à l'étape a), soit à l'étape e), soit à l'étape f) en mélange avec la charge introduite dans cette étape f) de craquage catalytique. Dans la présente description le terme une partie de la fraction
10 gazole doit être compris comme étant une fraction inférieure à 100 %. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en recyclant une partie de la fraction gazole à l'étape a), une autre partie à l'étape f) et une troisième partie à l'étape e) l'ensemble de ces trois parties ne représentant pas forcément la totalité de la fraction gazole. Il est également possible dans le cadre de la présente invention de recycler la totalité
15 du gazole obtenu par craquage catalytique soit à l'étape a), soit à l'étape f), soit à l'étape e), soit une fraction dans chacune de ces étapes, la somme de ces fractions représentant 100 % de la fraction gazole obtenue à l'étape f). On peut aussi recycler à l'étape f) au moins une partie de la fraction essence obtenue dans cette étape f) de craquage catalytique.

20

On trouvera par exemple une description sommaire du craquage catalytique (dont la première mise en oeuvre industrielle remonte à 1936 (procédé Houdry) ou en 1942 pour l'utilisation de catalyseur en lit fluidisé) dans ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 A 64. On utilise
25 habituellement un catalyseur classique comprenant une matrice, éventuellement un additif et au moins une zéolithe. La quantité de zéolithe est variable mais habituellement d'environ 3 à 60 % en poids, souvent d'environ 6 à 50 % en poids et le plus souvent d'environ 10 à 45 % en poids. La zéolithe est habituellement dispersée dans la matrice. La quantité d'additif est habituellement d'environ 0 à 30 % en poids et
30 souvent d'environ 0 à 20 % en poids. La quantité de matrice représente le complément à 100 % en poids. L'additif est généralement choisi dans le groupe formé par les oxydes des métaux du groupe IIA de la classification périodique des éléments tels que par exemple l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de calcium, les oxydes des terres rares et les titanates des métaux du groupe IIA. La matrice est le plus souvent

une silice, une alumine, une silice-alumine, une silice-magnésie, une argile ou un mélange de deux ou plusieurs de ces produits. La zéolithe la plus couramment utilisée est la zéolithe Y. On effectue le craquage dans un réacteur sensiblement vertical soit en mode ascendant (riser) soit en mode descendant (dropper). Le choix du catalyseur et des conditions opératoires sont fonctions des produits recherchés en fonction de la charge traitée comme cela est par exemple décrit dans l'article de M. MARCILLY pages 990-991 publié dans la revue de l'institut français du pétrole nov.-déc. 1975 pages 969-1006. On opère habituellement à une température d'environ 450 à environ 600 °C et des temps de séjour dans le réacteur inférieur à 1 minute souvent d'environ 0,1 à environ 50 secondes.

10

L'étape f) de craquage catalytique peut aussi être une étape de craquage catalytique en lit fluidisé par exemple selon le procédé mis au point par la demanderesse dénommé R2R. Cette étape peut être exécutée de manière classique connue des hommes du métier dans les conditions adéquates de craquage de résidu en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. Des descriptions de fonctionnement et de catalyseurs utilisables dans le cadre du craquage en lit fluidisé dans cette étape f) sont décrits par exemple dans les documents de brevets US-A-4695370, EP-B-184517, US-A-4959334, EP-B-323297, US-A-4965232, US-A-5120691, US-A-5344554, US-A-5449496, EP-A-485259, 20 US-A-5286690, US-A-5324696 et EP-A-699224. Dans cette forme particulière de réalisation il est possible d'introduire dans cette étape f) de craquage catalytique au moins une partie du résidu atmosphérique obtenu à l'étape b).

Le réacteur de craquage catalytique en lit fluidisé peut fonctionner à courant ascendant ou à courant descendant. Bien que cela ne soit pas une forme préférée de réalisation de la présente invention il est également envisageable d'effectuer le craquage catalytique dans un réacteur à lit mobile. Les catalyseurs de craquage catalytique particulièrement préférés sont ceux qui contiennent au moins une zéolithe habituellement en mélange avec une matrice appropriée telle que par exemple 30 l'alumine, la silice, la silice-alumine.

Selon un mode de réalisation particulier lorsque la charge traitée est un résidu sous vide issu de la distillation sous vide d'un résidu de distillation atmosphérique d'un pétrole brut il est avantageux de récupérer le distillat sous vide pour l'envoyer au moins en partie, voire en totalité, dans l'étape e) dans laquelle il est hydrotraité en
5 mélange avec la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d). Lorsque le distillat sous vide n'est envoyé qu'en partie dans l'étape e) l'autre partie est de préférence envoyé dans l'étape a) d'hydroconversion.

Selon une autre variante une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée
10 obtenue à l'étape d) peut être recyclée à l'étape a) d'hydroconversion.

Dans une forme préférée de l'invention l'asphalte résiduel obtenu à l'étape d) est envoyé dans une section d'oxyvapogazéification dans laquelle il est transformé en un gaz contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ce mélange gazeux peut
15 être utilisé pour la synthèse de méthanol ou pour la synthèse d'hydrocarbures par la réaction de Fischer-Tropsch. Ce mélange dans le cadre de la présente invention est de préférence envoyé dans une section de conversion à la vapeur (shift conversion en anglais) dans laquelle en présence de vapeur d'eau il est converti en hydrogène et en dioxyde de carbone. L'hydrogène obtenu peut être employé dans les étapes a) et
20 e) du procédé selon l'invention. L'asphalte résiduel peut aussi être utilisé comme combustible solide ou après fluxage comme combustible liquide. Selon une autre forme de réalisation au moins une partie de l'asphalte résiduel peut être recyclé à l'étape a) d'hydroconversion.

25 L'exemple suivant illustre l'invention sans en limiter la portée.

Exemple

On a mis en oeuvre une unité pilote d'hydrotraitement dans laquelle le catalyseur est
30 en lit bouillonnant. Cette unité pilote permet de simuler un procédé industriel d'hydroconversion de résidus et conduit à des performances identiques à celles des unités industrielles. Le taux de remplacement du catalyseur est de 0,5 kg/m³ de charge. Le volume du réacteur est de 3 litres.

12

On traite dans cette unité pilote un résidu sous vide Safaniya dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1 colonne 1.

On utilise le catalyseur spécifique pour l'hydroconversion des résidus en lit
5 bouillonnant décrit dans l'exemple 2 du brevet US-A-4652545 sous la référence HDS-1443 B. Les conditions opératoires sont les suivantes :

VVH = 1 par rapport au catalyseur

P=150 bar

T=420 °C.

10 Recyclage d'hydrogène = 500 lH₂/l de charge

Tous les rendements sont calculés à partir d'une base 100 (en masse) de RSV.

Les caractéristiques de l'effluent liquide total C5⁺ du réacteur sont présentées sur le
15 tableau 1 dans la colonne 2. Le produit est ensuite fractionné successivement dans une colonne de distillation atmosphérique au fond de la quelle on récupère un résidu atmosphérique (RA) puis ce RA est à son tour fractionné dans une colonne de distillation sous vide conduisant à une fraction distillat sous vide (DSV) et un résidu sous vide (RSV). Les rendements et les caractéristiques de ces produits sont
20 présentées sur le tableau 1 respectivement colonnes 3, 5 et 4. Dans la distillation atmosphérique, on récupère du distillat que l'on envoie aux pools carburants après séparation en une fraction essence et une fraction gazole.

Le résidu sous vide est ensuite désasphalté dans une unité pilote simulant le procédé
25 SOLVAHL[®] de désasphaltage. L'unité pilote fonctionne avec un débit de résidu sous vide de 3 l/h, le solvant utilisé est une coupe pentane mise en oeuvre avec un taux de 5/1 en volume par rapport à la charge. On obtient ainsi une coupe huile désasphaltée (DAO) dont le rendement et les caractéristiques sont présentées sur le tableau 1 colonne 6 et un asphalte résiduel.

30

Cette coupe DAO est ensuite remélangée à la coupe DSV issue de l'étape précédente. Le mélange DSV+DAO est ensuite hydrotraité catalytiquement dans une unité pilote. Le catalyseur mis en oeuvre est cette fois le catalyseur HR348 fabriqué

par Procatalyse. Le tableau 1 donne les caractéristiques du mélange DSV+DAO (colonne 7) employé et les caractéristiques du produit obtenu à l'issue de l'hydrotraitement (colonne 8).

5 Les conditions opératoires sont cette fois les suivantes :

VVH=0.5

P=80 bar

T=380 °C.

Recyclage d'hydrogène = 600 lH₂/l de charge

10

Le mélange de distillat sous vide et d'huile désasphaltée (DAO) provenant de l'unité d'hydrotraitement présente les caractéristiques indiquées dans la colonne 8 du tableau n°1.

15 Cette charge préchauffée à 140 °C est mise en contact en bas d'un réacteur pilote vertical avec un catalyseur régénéré chaud provenant d'un régénérateur pilote. La température d'entrée dans le réacteur du catalyseur est 730 °C. Le rapport du débit de catalyseur sur le débit de charge est de 6,64. L'apport calorique du catalyseur à 730 °C permet la vaporisation de la charge et la réaction de craquage qui est
20 endothermique. Le temps de séjour moyen du catalyseur dans la zone réactionnelle est d'environ 3 secondes. La pression opératoire est 1,8 bars absolu. La température du catalyseur mesurée à la sortie du réacteur en lit fluidisé entraîné ascendant (riser) est 520 °C. Les hydrocarbures craqués et le catalyseur sont séparés grâce à des cyclones situées dans une zone de désengagement (stripper) où le catalyseur est
25 strippé. Le catalyseur qui a été coké pendant la réaction et strippé dans la zone de désengagement est ensuite envoyé dans le régénérateur. La teneur en coke du solide (delta coke) à l'entrée du régénérateur est d'environ 0,95 %. Ce coke est brûlé par de l'air injecté dans le régénérateur. La combustion très exothermique élève la température du solide de 520 °C à 730 °C. Le catalyseur régénéré et chaud sort du
30 régénérateur et est renvoyé en bas du réacteur.

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

fractionné dans une autre colonne afin de récupérer une fraction essence, une fraction gazole et une fraction fuel lourd ou slurry (360 °C +).

Les tableaux 2 et 3 donnent les rendements en essence et en gazoles et les 5 principales caractéristiques de ces produits obtenus sur l'ensemble du procédé.

Tableau N° 1

Rendements et qualités de la charge et des produits

	1	2	3	4
Coupe	RSV	C5+ ex	RA ex	RSV ex
	Safaniya	HYDROCONV	HYDROCONV	HYDROCONV
Rendement/RSV % masse	100	93	64	40
Densité 15/4	1,030	0,948	0,998	1,036
Soufre, % masse	5,3	2	2,7	3,5
Carb. Conradson, % masse	23,8	13	19	30
Asphaltènes C7, % masse	13,9	8	12	19
Ni+V, ppm	225	84	122	195
	5	6	7	8
Coupe	DSV ex	DAO C5 ex	DSV+DAO	DSV+DAO
	HYDROCONV	RSV		ex HDT
Rendement/RSV % masse	24	28	52	45
Densité 15/4	0,940	0,996	0,969	0,919
Soufre, % masse	1,4	2,6	2,1	0,2
Carb. Conradson, % masse	1	12	6,9	2,1
Asphaltènes C7, % masse	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ni+V, ppm	< 1	6	< 5	< 1

Tableau N° 2

Bilan et caractéristiques de l'essence produite

	Essence ex	Essence	Essence	Essence
	HYDROCONV	ex HDT	ex FCC	totale
Rendement/RSV % masse	5	1	23	28
Densité 15/4	0,750	0,730	0,746	0,746
Soufre, % masse	0,08	0,004	0,005	0,018
Octane	50	55	86	79

Tableau N° 3

Bilan et caractéristiques du gazole produit

	Gazole ex	Gazole	Gazole	Gazole
	HYDROCONV	ex HDT	ex FCC	total
Rendement/RSV % masse	24	5	6	35
Densité 15/4	0,878	0,875	0,948	0,890
Soufre, % masse	0,5	0,02	0,32	0,40
Cétane	40	43	23	37

16

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

1 - Procédé de conversion d'une fraction lourde d'hydrocarbures ayant une teneur en carbone Conradson d'au moins 10, une teneur en métaux d'au moins 50 ppm en poids, une teneur en asphaltène au C₇ d'au moins 1 % et une teneur en soufre d'au moins 0,5 % caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) on traite la charge hydrocarbonée dans une section d'hydroconversion, en présence d'hydrogène, comprenant au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz, ledit réacteur comportant au moins un moyen de soutirage du catalyseur hors dudit réacteur et au moins un moyen d'appoint de catalyseur frais dans ledit réacteur, dans des conditions permettant d'obtenir une charge liquide à teneur réduite en carbone Conradson, en métaux et en soufre,

15

b) on envoie au moins une partie de l'effluent liquide hydroconverti issu de l'étape a) dans une zone de distillation atmosphérique à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu atmosphérique,

20 c) on envoie au moins une partie du résidu atmosphérique obtenu à l'étape b) dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat et un résidu sous vide,

d) au moins une partie du résidu sous vide obtenu à l'étape c) est envoyé dans une section de désasphaltage dans laquelle il est traité dans une section d'extraction à l'aide d'un solvant dans des conditions permettant d'obtenir une coupe hydrocarbonée désasphaltée et de l'asphalte résiduel,

25 e) au moins une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d) est envoyée dans une section d'hydrotraitement dans laquelle elle est hydrotraitée dans des conditions permettant de réduire en particulier sa teneur en métaux, en soufre et en carbone Conradson et d'obtenir après séparation par distillation

30

atmosphérique une fraction gazeuse, un distillat atmosphérique et une fraction liquide plus lourde de charge hydrotraîtée.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel au moins une partie de la fraction liquide lourde obtenue à l'étape e) est envoyée dans une section de craquage catalytique (étape f)) dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant de produire une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction gazole et une fraction slurry.

10 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel au moins une partie de la fraction gazole récupérée à l'étape f) de craquage catalytique est renvoyée à l'étape a).

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, dans lequel l'étape f) de craquage catalytique est effectuée dans des conditions permettant de produire une fraction essence qui est au moins en partie envoyée à un pool carburant, une fraction gazole qui est envoyée au moins en partie à un pool gazole et une fraction slurry qui est au moins en partie envoyée à un pool fuel lourd.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel au moins une partie de la fraction gazole et/ou de la fraction essence obtenue à l'étape f) de craquage catalytique est recyclée à l'entrée de cette étape f).

20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel au moins une partie de la fraction slurry obtenue à l'étape f) de craquage catalytique est recyclée à l'entrée de cette étape f).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans lequel une partie de la fraction slurry obtenue à l'étape f) de craquage catalytique est recyclée à l'étape a) d'hydroconversion.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel au cours de l'étape a) le traitement en présence d'hydrogène est effectué sous une

pression absolue de 5 à 35 MPa, à une température d'environ 300 à 500°C avec une vitesse spatiale horaire d'environ 0,1 à 5 h⁻¹.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le désasphaltage est effectué à une température de 60 à 250°C avec au moins un solvant hydrocarboné ayant de 3 à 7 atomes de carbone.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le distillat obtenu par distillation sous vide à l'étape c) est au moins en partie envoyé à l'étape e) d'hydrotraitement.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape e) d'hydrotraitement est effectuée sous une pression absolue d'environ 5 à 25 MPa, à une température d'environ 300 à 500°C avec une vitesse spatiale horaire d'environ 0,1 à 10 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène mélangé à la charge est d'environ 50 à 5000 normaux mètres cube par m³ de charge liquide.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel au moins une partie du résidu sous vide obtenu à l'étape c) est recyclé à l'étape a).

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel au moins une partie de la fraction liquide plus lourde de charge hydrotraitée obtenue à l'étape e) est envoyée à un pool fuel lourd à très basse teneur en soufre.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel une partie de la coupe hydrocarbonée désasphaltée obtenue à l'étape d) est recyclée à l'étape a) d'hydroconversion.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la charge traitée est un résidu sous vide issu de la distillation sous vide d'un résidu

de distillation atmosphérique d'un pétrole brut et le distillat sous vide est au moins en partie envoyé dans l'étape e) d'hydrotraitement.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel les distillats obtenus à l'étape b) et/ou à l'étape e) sont scindés en une fraction essence et en une fraction gazole qui sont envoyées au moins en partie dans des pools carburants respectifs.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel une partie de l'asphalte résiduel obtenu à l'étape d) est recyclé à l'étape a) d'hydroconversion.

10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le distillat atmosphérique obtenu à l'étape b) est scindé en une fraction essence et en une fraction gazole dont au moins une partie est envoyée à l'étape e) d'hydrotraitement.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lequel au moins une partie du distillat sous vide est envoyée à l'étape a) d'hydroconversion.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel le distillat obtenu par distillation atmosphérique à l'étape b) est au moins en partie envoyé à l'étape a) d'hydroconversion.

20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel le distillat obtenu par distillation sous vide à l'étape c) est au moins en partie envoyé à l'étape a) d'hydroconversion.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel la fraction carburant obtenue à l'étape e) est au moins en partie envoyée à l'étape a) d'hydroconversion.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel au moins une partie de la fraction liquide lourde obtenue à l'étape e) est envoyée à l'étape a) d'hydroconversion.