

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 février 2008 (14.02.2008)

PCT

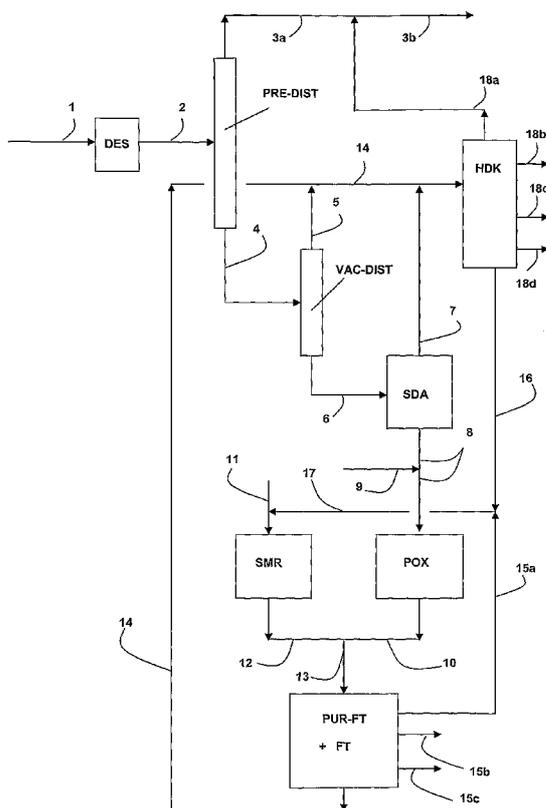
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2008/017742 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
*C10G 2/00* (2006.01)      *C10G 67/04* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2007/001168
- (22) Date de dépôt international : 6 juillet 2007 (06.07.2007)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0607273      8 août 2006 (08.08.2006)      FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **IFP**  
[FR/FR]; 1 - 4 Avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LENGLET, Eric** [FR/FR]; 8 avenue Albert 1er, F-92500 Rueil Malmaison (FR). **ROJEY, Alexandre** [FR/FR]; 52, rue Alexandre Dumas, F-92500 Rueil Malmaison (FR).
- (74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 1 - 4 Avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION OF CRUDE OIL TREATMENT WITH CONVERSION OF ASPHALTENIC RESIDUE

(54) Titre : PROCÉDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DE PETROLE BRUT AVEC CONVERSION DE RÉSIDU ASPHALTÉNIQUE



(57) Abstract: Method for refining or pre-refining a crude oil P in which P is fractionated into several fractions; partial oxidation is performed on an asphaltenic residue R1 from P to produce a synthetic gas SG 1 with H<sub>2</sub>/CO ratio less than 1; steam refining of a light fraction of external hydrocarbons to produce a synthetic gas SG2 with H<sub>2</sub>/CO ratio greater than 3; SG1 and SG2 are mixed to produce a synthetic gas SG with H<sub>2</sub>/CO ration of between 1.2 and 2.5, and SG is converted by Fischer-Tropsch synthesis, then the waxes produced are converted into medium distillates; preferably a distillate under VGO vacuum and/or a deasphalted oil DAO from P mixed with the waxes is hydrocracked. The invention also covers an installation for use of the method.

(57) Abrégé : Procédé de raffinage ou de pré-raffinage d'un pétrole brut P dans lequel on fractionne P en plusieurs fractions, on réalise une oxydation partielle d'un résidu asphalténique R1 issu de P pour produire un gaz de synthèse SG 1 de rapport H<sub>2</sub>/CO inférieur à 1, on réalise un vaporéformage d'une fraction légère d'hydrocarbures externes pour produire un gaz de synthèse SG2 de rapport H<sub>2</sub>/CO supérieur à 3; on mélange SG1 et SG2 pour produire un gaz de synthèse SG de rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre 1,2 et 2,5, et l'on convertit SG par synthèse Fischer-Tropsch, puis on convertit les cires produites en distillats moyens; De préférence on hydrocraque en mélange avec les cires un distillat sous vide VGO et/ou une huile désasphaltée DAO issu(s) de P. L'invention se rapporte aussi à une installation de mise en oeuvre du procédé.

WO 2008/017742 A1



RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

## PROCEDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DE PETROLE BRUT AVEC CONVERSION DE RÉSIDU ASPHALTÉNIQUE

### Domaine de l'invention

La présente invention concerne l'industrie du pétrole, et en particulier l'industrie du  
5 traitement du pétrole, typiquement en région de production de pétrole et aussi de gaz, pour  
produire soit un ensemble de produits raffinés soit un ou plusieurs pétroles appelés pétroles  
synthétiques de qualité améliorée. On peut également mettre en oeuvre une co-production  
de produit(s) raffiné(s) et de pétrole(s) synthétique(s).

L'invention concerne un procédé et une installation permettant de réduire ou même  
10 supprimer les asphaltènes, produits les plus lourds contenus dans le pétrole, et dont les  
débouchés industriels sont réduits et la valorisation médiocre.

Les principaux produits finaux commerciaux pouvant être obtenus dans une installation  
selon l'invention sont:

- d'une part un ou plusieurs produits raffinés classiques parmi notamment: le naphta  
15 pétrochimique, l'essence, le kérosène, le gazole (appelé aussi carburant diesel), le  
fioul domestique, de gaz de pétrole liquéfiés, et parfois d'autres produits: huiles  
lubrifiantes, solvants, paraffine, combustible pour turbine à gaz, etc...
- d'autre part, optionnellement, un ou plusieurs pétroles synthétiques de teneur en  
asphaltènes typiquement réduite voire nulle.

### Art antérieur

Le demandeur a déjà proposé dans la demande de brevet FR-04/02.088 d'utiliser du gaz de  
gisement, relativement peu onéreux en région de production de pétrole et de gaz, pour pré-  
25 raffiner un pétrole conventionnel, et produire typiquement d'une part un pétrole Pa à basse  
teneur en soufre et sensiblement exempt d'asphaltènes, et d'autre part un pétrole Pb  
résiduaire (comprenant les asphaltènes de départ, en partie convertis par un traitement  
hydrogénant). Le pétrole Pa produit donne, après raffinage, très peu ou pas du tout de fuel  
soufré, et peut avoir une teneur élevée en distillats moyens de plus en plus demandés par le  
30 marché. C'est un pétrole de grande qualité. Le pétrole Pb comprend typiquement des  
fractions de qualité inférieure, et notamment les asphaltènes résiduels.

Le procédé prévoit aussi de co-produire éventuellement des produits pétroliers finaux  
commerciaux: naphta, gazole etc...

Ce procédé de l'art antérieur produit donc un pétrole Pa de grande qualité demandé par le  
marché. Il demeure cependant un besoin pour améliorer encore le procédé, notamment pour

réduire encore la quantité de produits lourds et asphaltènes résiduels, présents dans le pétrole pétrole résiduaire Pb. Il est aussi souhaitable de réduire l'investissement rapporté à la tonne de produits traités.

## 5 Résumé de l'invention

L'invention propose un procédé et une installation de raffinage, ou de pré-raffinage de pétrole brut, généralement conventionnel, permettant de réduire de façon importante, et de préférence de supprimer les asphaltènes présents dans les produits finaux obtenus pour ne produire que des fractions de haute qualité dépourvues d'asphaltènes.

10

Selon un premier aspect de l'invention, les asphaltènes d'un pétrole brut P sont concentrés dans un résidu R1, qui est gazéifié par oxydation partielle pour produire un gaz de synthèse SG1 de rapport H<sub>2</sub>/CO faible typiquement inférieur à 1. Selon un second aspect de l'invention, on utilise également une charge secondaire G composée notamment d'hydrocarbures ayant moins de 5 atomes de carbone (typiquement une charge externe: gaz naturel et/ou associé souvent additionnée d'hydrocarbures recyclés C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> (le terme C<sub>n</sub> désignant un ou plusieurs hydrocarbures à n atomes de carbone) ou C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> issu d'unités de conversion pour le traitement du pétrole P ou de conversion du gaz de synthèse obtenu) que l'on convertit par vaporéformage en un second gaz de synthèse SG2 de rapport H<sub>2</sub>/CO élevé typiquement supérieur à 3. Le mélange de SG1 et SG2 choisis en quantités appropriées permet d'obtenir un gaz de synthèse de rapport H<sub>2</sub>/CO intermédiaire, compris entre 1,2 et 2,5 qui est adapté pour la conversion Fischer-Tropsch en hydrocarbures liquides et/ou solides à température ambiante. Les produits lourds, et en particulier les cires produites (paraffines solides à l'ambiante) sont alors typiquement hydrocraquées au moins partiellement en carburant diesel. Le procédé permet donc de convertir de façon importante ou même intégralement les asphaltènes déficitaires en hydrogène (rapport H/C faible) en produits nobles, grâce à un appoint de gaz (de rapport H/C élevé), typiquement de gaz naturel et/ou de gaz associé (au pétrole) externe. Il utilise avantageusement une charge d'hydrocarbures externes légers pour accroître, par génération et ajout d'un second gaz de synthèse, le rapport H<sub>2</sub>/CO des effluents d'oxydation partielle des résidus, qui sont typiquement déficitaires en hydrogène.

15

20

25

30

L'invention n'est pas liée à un procédé Fischer-Tropsch particulier, ni du point de vue de la technologie du ou des réacteurs, ni du point de vue du catalyseur, ni du point de vue des conditions de procédé: On peut notamment utiliser aussi bien un réacteur en lit fixe triphasique (connu aussi sous le nom anglais de trickle bed) qu'un réacteur en suspension

35

(appelé slurry). De même, on peut utiliser aussi bien un catalyseur Fischer-Tropsch au cobalt qu'un catalyseur au fer, ou tout autre type éventuel de catalyseur Fischer-Tropsch. De préférence, les quantités relatives de SG1 et SG2 sont adaptées pour produire un gaz de synthèse SG de rapport H<sub>2</sub>/CO adapté au catalyseur utilisé, typiquement compris entre 1,2 et 2 pour un catalyseur au fer, et souvent compris entre 1,8 et 2,5 pour un catalyseur au cobalt, sans que ces valeurs soient limitatives.

Les quantités limitées de gaz produites, typiquement des hydrocarbures en C1-C2, ou en C1-C4 (ayant de 1 à 2 ou de 1 à 4 atomes de carbone) produits lors de l'étape Fischer-Tropsch et lors de l'hydrocraquage, peuvent avantageusement être recyclées au vaporéformage.

De façon préférée on ne recycle que les fractions en C1/C2, les gaz de pétrole (GPL: C3/C4) pouvant facilement être liquéfiés pour leur transport.

A partir d'un brut donné, on peut donc selon l'invention généralement transformer ce brut entièrement en produits liquides hautement valorisables (hors pertes de matières liées aux consommations énergétiques), comprenant notamment un brut synthétique exempt de fuel lourd, ou de la même façon en carburants et bases pétrochimiques: GPL, naphta + essence + kérosène + gazole (hors pertes de matières liées aux consommations énergétiques).

Selon une variante caractéristique de l'invention, on hydrocraque non seulement les cires mais également, en mélange, une coupe non asphalténique issue du pétrole P, typiquement un distillat sous vide VGO et/ou une huile désasphaltée DAO. Ceci permet de réaliser l'hydrocraquage dans une unité unique de grande ou très grande capacité, et de réduire ainsi l'investissement par tonne de produit traité. Le mélange de cires paraffiniques provenant de l'unité Fischer-Tropsch (produit non soufré, non azoté, et de haute pureté) dans la charge d'hydrocraquage permet également d'allonger la durée de cycle de l'unité d'hydrocraquage par rapport à un fonctionnement sur une charge VGO et/ou DAO seule, qui contient en général plus de composés difficiles à hydrocraquer (notamment les polyaromatiques) et d'impuretés (notamment de l'azote). La fraction distillats moyens : kérosène / gasoil (typiquement bouillant entre environ 150°C et environ 340°C ou 360°C) des effluents Fischer-Tropsch peut également être hydrocraquée dans des conditions douces favorisant une hydroisomérisation, soit séparément, soit en mélange avec les effluents Fischer-Tropsch plus lourds.

### Description détaillée de l'invention

Sous sa forme la plus générale, l'invention présente un procédé de transformation d'au moins un pétrole brut P, de préférence en région de production de pétrole et de gaz, comprenant :

- 5 - un traitement préliminaire de P comprenant au moins une étape de fractionnement de P par distillation (PRE-DIST) et/ou désasphaltage (SDA), pour produire au moins un résidu asphalténique R1 et au moins un premier courant non asphalténique E1 ;
- une étape d'oxydation partielle (POX) du résidu R1 éventuellement additionné de diluant pour produire un premier gaz de synthèse SG1 de rapport H<sub>2</sub>/CO inférieur à 1 ;
- 10 - une étape de vaporéformage d'une coupe G comprenant des hydrocarbures ayant moins de 5 atomes de carbone, dont au moins 50% poids de ces hydrocarbures sont externes au pétrole P, pour produire un second gaz de synthèse SG2 de rapport H<sub>2</sub>/CO supérieur à 3
- le mélange d'une partie au moins de SG1 et d'une partie au moins de SG2 dans des proportions permettant d'obtenir un gaz de synthèse SG de rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre 1,2
- 15 et 2,5;
- une étape de conversion Fischer-Tropsch de SG, généralement purifié dans une étape de purification préliminaire (PUR-FT), pour obtenir principalement des fractions liquides et des cires paraffiniques ;
- une étape d'hydrocraquage (HDK) au moins de la plus grande partie des cires
- 20 paraffiniques , pour produire notamment au moins une coupe comprenant des hydrocarbures liquides bouillant en dessous de 340°C.

Ceci permet donc de transformer un résidu riche en asphaltènes en hydrocarbures liquides hautement valorisables.

- 25 Selon une première variante de l'invention, on produit au moins un pétrole pré-raffiné non asphalténique Pa à partir d'une partie au moins des coupes non asphalténiques issues du traitement préliminaire de P, optionnellement après traitement(s) catalytique(s) hydrogénéant(s), et d'une partie au moins des effluents d'hydrocraquage.

On peut ainsi transformer un pétrole en pétrole synthétique (ou "pré-raffiné") dépourvu de produits lourds très peu valorisables.

- 30 De préférence, selon cette première variante de l'invention, on hydrocraque en mélange avec les cires une coupe lourde issue de P. Ainsi, on produit pendant le traitement préliminaire de P un courant non asphalténique E1 bouillant essentiellement au dessus de

340°C, et l'on réalise un hydrocraquage (HDK) au moins partiel de la plus grande partie au moins des cires paraffiniques en mélange avec E1.

Typiquement, E1 est essentiellement constitué de distillat sous vide VGO et/ou d'huile désasphaltée DAO, issues du fractionnement de P.

5 Dans cette première variante de l'invention, on peut réaliser un hydrocraquage typiquement partiel de la charge d'hydrocraquage, par exemple avec une conversion comprise entre 25% et 70% poids, ou de 30% à 50% poids en produits bouillant en dessous de 340°C. On peut également réaliser un hydrocraquage poussé, pour atteindre une conversion entre 70% et environ 90%, voire 95% et plus dans certains cas. L'hydrocraquage peut être réalisé en  
10 simple passe ou avec recyclage.

Selon une seconde variante de l'invention, on produit uniquement des produits raffinés à partir d'une part des coupes non asphalténiques issues de ou des étapes de fractionnement initial (par exemple distillats atmosphériques et sous vide) et d'autre part des effluents d'hydrocraquage. Les opérations pour l'obtention des produits raffinés sont alors les  
15 opérations typiques de raffinage: typiquement hydrotraitement des naphthas, kérosène et gazole de distillation atmosphérique, réformage catalytique de naphtha hydrotraité, isomérisation de paraffines légères, éventuellement craquage catalytique fluide de coupes lourdes etc.... Le procédé permet de transformer sensiblement la totalité du brut P en essence, kérosène, gazole, fuel domestique avec éventuellement une quantité réduite de  
20 fuel généralement à basse teneur en soufre.

Selon une troisième variante de l'invention, on produit un ou plusieurs pétrole(s) pré-raffiné(s) non asphalténique(s) et également un ou plusieurs produits raffinés.

L'hydrogène utilisé pour l'hydrocraquage peut avantageusement être produit à partir d'une fraction des effluents de vaporéformage. Il peut également provenir d'une unité de  
25 réformage catalytique de naphtha.

L'invention propose également une installation de traitement de pétrole, en particulier pour mettre en oeuvre le procédé précédemment décrit, comprenant:

- une unité de distillation initiale de pétrole, produisant au moins un distillat et un premier résidu AR;
- 30 - au moins une unité de fractionnement secondaire de AR pour produire un résidu asphalténique R1 et au moins un premier courant non asphalténique E1;

- une unité d'oxydation partielle (POX) du résidu R1 éventuellement additionné de diluant pour produire un premier gaz de synthèse SG1 de rapport H<sub>2</sub>/CO inférieur à 1 ;
- une unité de vaporéformage (SMR) reliée à une source externe G composée principalement d'hydrocarbures ayant moins de 5 atomes de carbone pour produire un second gaz de synthèse SG1 de rapport H<sub>2</sub>/CO supérieur à 3 ;
- une zone de mélange d'une partie au moins de SG1 et d'une partie au moins de SG2 reliée en amont à l'unité d'oxydation partielle (POX) et à l'unité de vaporéformage (SMR) pour l'obtention d'un gaz de synthèse SG de rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre 1,2 et 2,5 ;
- une unité (FT) de conversion Fischer-Tropsch de SG reliée en amont à la zone de mélange, généralement via une unité de purification PUR-FT, pour obtenir principalement des fractions liquides et des cires paraffiniques ;
- une unité d'hydrocraquage (HDK) de la plus grande partie au moins des cires paraffiniques, reliée en amont à l'unité (FT) de conversion Fischer-Tropsch pour produire notamment au moins une coupe comprenant des hydrocarbures liquides bouillant essentiellement en dessous de 340°C.

Cette installation peut aussi comprendre une zone de mélange de la plus grande partie au moins des cires paraffiniques et du courant non asphalténique E1, reliée en amont à ladite unité de fractionnement secondaire ainsi qu'à l'unité (FT) de conversion Fischer-Tropsch, et reliée en aval à l'unité d'hydrocraquage (HDK), pour l'hydrocraquage (HDK) de ladite plus grande partie au moins des cires paraffiniques en mélange avec E1.

Ceci permet d'opérer avec une unité d'hydrocraquage de capacité accrue, donc de coût réduit par tonne de charge, et permettant des durées de cycle augmentées par rapport à un hydrocraquage de E1 seul.

Selon l'une des mises en oeuvre préférées de l'invention, l'installation comprend une unité (VD) de distillation sous vide du premier résidu AR pour la production d'un distillat sous vide VGO et d'un résidu sous vide VR, une unité (SDA) de désasphaltage de VR pour produire une huile désasphaltée DAO et un courant d'asphalte AS, et une zone de mélange de VGO et de DAO et de cires issues de l'unité de conversion Fischer-Tropsch pour obtenir la charge de l'unité d'hydrocraquage (typiquement mélange VGO/DAO/cires, et optionnellement gazole Fischer-Tropsch). On accroît ainsi encore le débit de la charge d'hydrocraquage.

Le traitement préliminaire de P peut comprendre essentiellement l'association en série d'une distillation initiale (dite "atmosphérique"), d'une distillation sous vide et d'un désasphaltage

du résidu sous vide. Le traitement préliminaire et/ou les traitements subséquents peuvent aussi comprendre un ou plusieurs traitements hydrogénants, par exemple un hydrotraitement HDT ou hydroconversion HDC de distillat sous vide et/ou d'huile désasphaltée, un hydrotraitement RHDT ou une hydroconversion RHDC de résidu atmosphérique, ou sous vide, ou d'asphalte etc...

Lorsqu'on utilise de l'asphalte AS pour alimenter l'unité d'oxydation partielle, on peut avantageusement lui adjoindre un diluant pour la formation du résidu R1, charge de l'unité d'oxydation partielle, dans une zone de mélange de AS avec de 4% à 40%, et en particulier de 4% à 30% poids de diluant, par exemple 10% à 20% de gasoil ou de kérosène. On peut aussi utiliser avantageusement du pétrole P dessalé comme diluant.

L'invention est liée à une combinaison d'étapes, et non à des conditions particulières (technologie, catalyseurs, conditions opératoires) de mise en oeuvre de ces différentes étapes. Le traitement du pétrole P peut notamment utiliser un ou plusieurs traitements catalytiques hydrogénants. Selon l'invention on appellera "traitement catalytique hydrogénant" un traitement comprenant au moins l'un des traitements définis ci-après et symbolisés par les appellations suivantes: HDT, HDC, HDK (qui couvre M-HDK, MP-HDK et HP-HDK), RHDT, RHDC. Un traitement catalytique hydrogénant peut donc comprendre plusieurs de ces traitements, par exemple HDT + HDC ou HDC + HDT etc...

On distingue donc les traitements catalytiques hydrogénants suivants:

a) Les hydrotraitements (symboliquement désignés par le sigle HDT) de charges sans asphaltènes :

Les hydrotraitements de distillats hydrocarbonés ou d'huile désasphaltée (charges sensiblement dépourvues d'asphaltènes) sont des procédés bien connus de l'état de la technique. Leur but principal est l'élimination au moins partielle de composés indésirables, typiquement de soufre, d'azote, éventuellement de métaux tels que le fer, le nickel ou le vanadium, etc... Ils sont aussi souvent utilisés pour l'hydrogénation d'aromatiques, généralement simultanément avec la désulfuration de la charge.

Conventionnellement, pour celles parmi les charges précitées qui comprennent des composés bouillant au-dessus de 371°C, on appelle hydrotraitement un procédé dont la conversion de ces composés en composés de point d'ébullition inférieur à 371°C est inférieure ou égale à 20 % poids. Pour les procédés traitant les mêmes charges, mais avec une conversion supérieure à 20 % poids, on parlera d'hydroconversion (symboliquement

désignés par le sigle HDC), ou d'hydrocraquage (symboliquement noté HDK), ces procédés étant présentés ci-après.

Les procédés d'hydrotraitement fonctionnent sous pression d'hydrogène, et utilisent des catalyseurs solides supportés, typiquement des solides granulaires ou des extrudés de dimension caractéristique (diamètre pour des billes ou diamètre équivalent (correspondant à la même section) pour des extrudés) compris entre 0,4 et 5 mm, notamment entre 1 et 3 mm. Les conditions opératoires, et en particulier la vitesse spatiale (VVH) et le rapport molaire hydrogène sur hydrocarbure ( $H_2/HC$ ) varient selon les coupes traitées, les impuretés présentes et les spécifications finales recherchées.

Des exemples types et non limitatifs de conditions opératoires sont donnés dans le tableau suivant :

Coupe pétrolière	Point de coupe (°C)	Vitesse spatiale (h-1)	Pression d'H <sub>2</sub> (bar)	Température début de cycle (°C)	Rapport H <sub>2</sub> /HC (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> consommé (% masse)
Naphta	70-180	4-10	5-10	260-300	100	0,05-0,01
Kérosène	160-240	2-4	15-30	300-340	150	0,01-0,02
Diesel et Gasoil	230-371	1-3	20-40	320-350	150-300	0,3-0,8
Gasoil sous vide	371-565	1-2	40-70	360-380	300-500	0,4-0,9
Huile désasphaltée	>565	0,5-1,5	50-110	360-380	500-1000	0,5-1

Les catalyseurs d'hydrotraitement comprennent typiquement un métal, ou composé d'un métal du groupe VIB et d'un métal ou composé d'un métal du groupe VIII, sur un support.

Les catalyseurs les plus courants sont composés d'un support oxyde et d'une phase active sous la forme de sulfure de molybdène ou de tungstène promu par le cobalt ou le nickel. Les formules communément employées sont les associations CoMo, NiMo et NiW pour la phase active, et l'alumine  $\gamma$  de grande aire spécifique pour le support. Les teneurs en métaux sont souvent de l'ordre de 9 à 15 % poids de molybdène et de 2,5 à 5 % poids de cobalt ou de nickel.

Certaines de ces formules catalytiques sont parfois dopées par le phosphore. D'autres supports oxydes sont employés tels que les oxydes mixtes de type silice-alumine ou titane-alumine.

Ces supports sont typiquement de faible acidité, pour obtenir des durées de cycle catalytique acceptables.

Des exemples types de catalyseurs et d'hydrotraitement, notamment de coupes diesel, gasoil ou gasoil sous vide sont les catalyseurs HR448 et HR426 commercialisés par la société française AXENS.

5 Lorsque des traces de métaux, notamment de nickel et de vanadium sont présentes dans la charge, on utilise avantageusement un support catalytique comprenant une porosité adaptée au dépôt de ces métaux.

Un exemple d'un tel catalyseur est le HMC 841 commercialisé par la société AXENS.

10 Pour l'hydrotraitement d'une huile désasphaltée (DAO) comprenant des métaux, on pourra par exemple utiliser un premier lit avec un catalyseur HMC 841, pour la démétallisation, puis un deuxième lit de HR 448 pour la désulfuration et la déazotation.

D'autres éléments techniques relatifs aux hydrotraitements peuvent être trouvés dans l'ouvrage de référence: "Conversion processes" (procédés de conversion), P. Leprince, Editions Technip, Paris 15<sup>ème</sup>, pages 533-574.

15 b) Les procédés d'hydrocraquage (symboliquement désignés par le sigle HDK) de charges sans asphaltènes:

Les procédés d'hydrocraquage sont également des procédés bien connus de l'état de la technique. Ils s'appliquent exclusivement à des charges sensiblement exemptes d'asphaltènes ou de métaux tels que le nickel ou le vanadium.

20 La charge d'hydrocraquage est typiquement composée de gasoil sous vide, parfois additionnée de gasoil et/ou d'huile désasphaltée (résidu sous vide désasphalté, typiquement par un solvant du groupe formé par le propane, le butane, le pentane et leurs mélanges, et de préférence le propane et le butane).

25 On peut également réaliser un hydrocraquage d'huile désasphaltée DAO. La DAO doit alors avoir une qualité suffisante : typiquement, une charge d'hydrocraquage comprend moins de 400 ppm (parties par millions en poids) d'asphaltènes, de préférence moins de 200 ppm et de façon très préférée moins de 100 ppm. Les teneurs en métaux (typiquement nickel+vanadium) d'une charge d'hydrocraquage sont typiquement inférieures à 10 ppm, de préférence inférieures à 5 ppm, et de façon très préférée inférieures à 3 ppm.

30 Conventionnellement, on considère qu'une charge est sensiblement sans asphaltènes si son taux d'asphaltènes est inférieur à 400 ppm. (Pour un pétrole préraffiné, on considère de façon analogue qu'il est sans asphaltènes, ou non asphalténique, si la fraction bouillant au dessus de 524°C contient moins de 400 ppm d'asphaltènes).

Typiquement la charge d'hydrocraquage est d'abord préaffinée sur un catalyseur d'hydrotraitement, typiquement différent du catalyseur d'hydrocraquage. Ce catalyseur, typiquement d'acidité inférieure à celle du catalyseur d'hydrocraquage est choisi pour sensiblement éliminer les métaux, réduire les traces d'asphaltènes, et réduire l'azote organique, qui inhibe les réactions d'hydrocraquage, jusqu'à une valeur typiquement inférieure à 100 ppm, de préférence à 50 ppm et de façon très préférée inférieure à 20 ppm.

Les catalyseurs d'hydrocraquage sont typiquement des catalyseurs bifonctionnels ayant une double fonction : acide d'une part et hydrogénante/déshydrogénante d'autre part.

Typiquement, le support a une acidité relativement élevée telle que le rapport d'activité hydrogénante sur activité isomérisante H/A tel que défini dans le brevet français No 2 805 276 pages 1 ligne 24 à page 3 ligne 5, est supérieur à 8, ou de préférence supérieur à 10 ou de façon très préférée supérieure à 12, ou même supérieur à 15. Typiquement, on réalise un hydrotraitement en amont du réacteur ou de la zone d'hydrocraquage avec un catalyseur d'hydrotraitement dont le rapport H/A précité est inférieur à 8, notamment inférieur à 7.

Les catalyseurs d'hydrocraquage comprennent typiquement au moins un métal ou composé métallique du groupe VIB (tel que Mo,W) et un métal ou composé métallique du groupe VIII (tel que Ni...) déposé sur un support. Le rapport atomique du métal du groupe VIII ( $M_{VIII}$ ) sur la somme des métaux des groupes VIII et VI<sub>B</sub>, c'est-à-dire le rapport atomique  $M_{VIII} / (M_{VIII} + M_{VI B})$ , notamment pour les couples NiMo et NiW est souvent voisin de 0,25, par exemple compris entre 0,22 et 0,28.

La teneur en métaux est souvent comprise entre 10 et 30% poids.

Le métal du groupe VIII peut également être un métal noble tel que du palladium ou du platine, à des teneurs de l'ordre de 0,5 à 1 % en masse.

Le support acide peut comprendre une alumine dopée avec un halogène, ou une silice-alumine ayant une acidité suffisante, ou une zéolithe par exemple une zéolithe Y ou USY désaluminisée, ayant souvent une double distribution de pores avec un double réseau de porosité comprenant notamment des micropores de dimension comprise principalement entre 4 à 10 Å et des mésopores de dimension comprise principalement entre 60 et 500Å. Le rapport silice/alumine de la structure de la zéolithe est souvent compris entre 6,5 et 12.

A titre d'exemple, on peut utiliser un enchaînement hydrotraitement puis hydrocraquage avec les catalyseurs HR 448 (HDT) puis HYC 642 (HDK) commercialisés par la société française AXENS. Si la charge comprend des métaux, on pourra utiliser en amont de ces

deux lits catalytiques un lit de catalyseur de démétaillisation tel que le catalyseur HMC 841 également commercialisé par la société AXENS.

Des exemples de conditions opératoires pour l'hydrocraquage sont typiquement :

- Vitesse spatiale VVH entre 0,3 et 2 h<sup>-1</sup>,

5 - Température entre 360 et 440 °C,

- Recyclage d'hydrogène entre 400 et 2000 Nm<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> de charge,

- La pression partielle d'hydrogène et la pression totale peuvent varier notablement selon la charge et la conversion recherchée. Par convention, une conversion supérieure ou égale à 20 % poids et inférieure à 42 % poids correspond à un hydrocraquage doux (noté symboliquement M-HDK); une conversion supérieure ou égale à 42 % poids et inférieure à 60 % poids correspond à un hydrocraquage moyenne pression (noté symboliquement MP-HDK); une conversion supérieure ou égale à 60% poids (et typiquement inférieure à 95% poids correspond à un hydrocraquage haute pression (noté symboliquement HP-HDK).

10 Par définition, la conversion est celle des produits de température d'ébullition supérieure à 371°C, en produits bouillant en dessous de 371°C.

Typiquement, la pression partielle d'hydrogène est, selon les charges, souvent comprise entre environ 2 MPa et 6 MPa pour l'hydrocraquage doux, entre environ 5 MPa et 10 MPa pour l'hydrocraquage moyenne pression, et entre environ 9 MPa et 17 MPa pour l'hydrocraquage haute pression. La pression totale est souvent comprise entre 2,6 et 8 MPa pour l'hydrocraquage doux, entre environ 7 et 12 MPa pour l'hydrocraquage moyenne pression, et entre 12 et 20 MPa pour l'hydrocraquage haute pression.

20 Les procédés d'hydrocraquage sont typiquement opérés en lit fixe avec des solides granulaires ou des extrudés de dimension caractéristique (diamètre pour des billes ou diamètre équivalent (correspondant à la même section) pour des extrudés) compris entre 0,4 et 5 mm, notamment entre 1 et 3 mm. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si l'hydrocraquage était réalisé en lit mobile (lit granulaire de catalyseur typiquement sous forme d'extrudés ou de façon préférée de billes, de dimensions similaires à celles décrites pour un lit fixe.

30 D'autres éléments techniques relatifs à l'hydrocraquage peuvent être trouvés dans l'ouvrage général de référence A: "Hydrocracking Science and Technology" (Science et Technologie de l'hydrocraquage), J Scherzer et A. J. Gruia, Editeur Marcel Dekker, New-York, et dans l'ouvrage général de référence B: "Conversion processes" (procédés de conversion), P. Leprince, 2001, Editions Technip, Paris 15<sup>ème</sup>, pages 334-364.

c) Les procédés d'hydroconversion (symboliquement désignés par le sigle HDC) d'une charge sans asphaltènes (par exemple de type DAO) mais comprenant des quantités notables de métaux (Ni, V):

On connaît de tels procédés permettant d'atteindre des conversions (avec la même définition que pour l'hydrocraquage) supérieures à 20% poids et souvent bien supérieures (par exemple de 20 % à 50 %, ou de 50 % à 85 % poids, par exemple des procédés en lit bouillonnant. Ces procédés peuvent utiliser des pressions partielles d'hydrogène variables, par exemple entre 4 et 12 MPa, des températures entre 380 et 450°C, et un recyclage d'hydrogène compris par exemple entre 300 et 1000 Nm<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> de charge,

10 Les catalyseurs utilisés sont similaires ou de type voisin de celui des catalyseurs d'hydrotraitement ou d'hydroconversion de résidus, définis ci-après, et ont une porosité permettant d'avoir une capacité notable en démétallisation.

On peut par exemple utiliser un catalyseur du type HTS 358, commercialisé par la société AXENS.

15

d) Les hydrotraitements de résidus (symboliquement désignés par le sigle RHDT) ou hydroconversions de résidus (symboliquement désignés par le sigle RHDC):

Les procédés d'hydrotraitement de résidus (et d'hydroconversion de résidus) sont des procédés bien connus de l'état de la technique.

20 Les conditions opératoires de ces procédés sont typiquement: Vitesse spatiale horaire (ou VVH) comprise entre 0,1 et 0,5. Pression partielle H<sub>2</sub> entre 1 et 1,7 MPa. Recyclage d'hydrogène entre 600 et 1600 Nm<sup>3</sup> par m<sup>3</sup> de charge. Température entre 340 et 450 °C.

Les catalyseurs des procédés en lit fixe, mobile ou bouillonnant sont le plus souvent des solides macroscopiques supportés, par exemple des billes ou extrudés de diamètre moyen compris entre 0,4 et 5 millimètres. Typiquement il s'agit de catalyseurs supportés comprenant un métal ou composé métallique du groupe VIB (Cr, Mo, W) et un métal ou composé métallique du groupe VIII (Fe, Co, Ni,...) sur un support minéral, par exemple des catalyseurs à base de cobalt et molybdène sur alumine, ou de nickel et molybdène sur alumine.

30 Pour un hydrotraitement ou une hydroconversion en lit fixe, on peut utiliser par exemple un catalyseur d'hydrodémétallisation HMC 841, puis des catalyseurs d'hydroconversion et hydrocraquage: HT 318, puis HT 328 commercialisés par la société AXENS.

Pour un lit bouillonnant, on peut utiliser un catalyseur de type HOC 458, également commercialisés par la société AXENS.

35 Les catalyseurs des procédés en slurry sont plus diversifiés et peuvent comprendre des particules de charbon ou de lignite broyé imprégné de sulfate de fer ou d'autres métaux, du

catalyseur d'hydrotraitement usé broyé, des particules de sulfure de molybdène associé à une matrice hydrocarbonée, obtenues par décomposition in situ de précurseurs tel le naphthénate de molybdène etc... Les dimensions des particules sont typiquement inférieures à 100 micromètres, voire beaucoup plus faibles encore.

5 D'autres caractéristiques des procédés et catalyseurs d'hydroconversion de résidus sont données dans l'ouvrage général de référence C : "Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole", par JF Le Page, SG Chatila, M Davidson, aux Editions Technip, Paris, 1990, dans le chapitre 4 (Conversion catalytique sous pression d'hydrogène), et le chapitre 3 paragraphe 3.2.3. On pourra également se référer à l'ouvrage général de référence B  
10 précité pages 411-450, dans le chapitre 13 (hydroconversion des résidus), ainsi qu'à l'ouvrage général de référence D: "upgrading petroleum residues and heavy oils" qui signifie: améliorer la qualité de résidus pétroliers et d'huiles lourdes, par Murray R. Gray, éditeur Marcel Dekker inc. New York, au chapitre 5.

15 La production d'hydrogène pour la mise en œuvre de ces traitements catalytiques hydrogénants peut être réalisée à partir de gaz épuré, par exemple par vaporéformage sur catalyseur au nickel puis conversion du CO à la vapeur (shift conversion) puis purification. Il s'agit d'un procédé bien connu, décrit dans l'ouvrage général de référence B précité, p 451-502.

20 Le procédé selon l'invention permet en outre de produire l'hydrogène nécessaire aux diverses utilisations (hydrotraitement(s), hydrocraquage ...) à partir d'une fraction du gaz de synthèse SG2.

Le CO<sub>2</sub> séparé peut, lorsque le procédé selon l'invention est mis en œuvre sur ou à proximité d'un site de production de pétrole (par exemple à moins de 100 km), être réinjecté  
25 au niveau de puits du gisement de pétrole, pour la récupération assistée par le CO<sub>2</sub> ("CO<sub>2</sub> flooding" en anglais) et/ou la séquestration de CO<sub>2</sub> notamment dans des puits déplétés (en fin de production).

Le procédé selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre des étapes de raffinage pour l'obtention de produits raffinés. On pourra se référer notamment à l'ouvrage  
30 référencé B précité pour la description des procédés unitaires d'isomérisation de réformage catalytique de naphta, de craquage catalytique etc...

L'étape (POX) d'oxydation partielle et les traitements de purification du gaz de synthèse obtenu sont décrits dans l'ouvrage général de référence B précité, pages 480 – 491 et 575 -  
35 593.

Le procédé selon l'invention comprend généralement une ou plusieurs étapes de purification du gaz de synthèse, bien connues de l'homme de l'art, pour notamment éliminer les composés soufrés et azotés résiduels, notamment H<sub>2</sub>S, HCN et souvent également le CO<sub>2</sub>.

5 La séparation de l'H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub> est classiquement réalisée par lavage du gaz par une solution aqueuse d'amines, par exemple de monoéthanolamine (MEA) ou de méthyl-diéthanolamine (MDEA) tel que décrit dans l'ouvrage général de référence B précité pages 468-471, ou dans l'ouvrage de référence E: "Gas purification" (Purification des gaz), 2<sup>ème</sup> édition F. C. Riesenfeld et A. L. Kohl Gulf Publishing Company; Houston, pages 22 à 81.

10 Une option parfois utilisée consiste à réaliser préalablement sur le gaz de synthèse, après condensation de l'eau, une conversion des composés soufrés en H<sub>2</sub>S notamment sur catalyseur au chrome sur alumine ou au cuivre/chrome sur alumine tel que décrit pages 626-627 dans l'ouvrage général de référence E. On peut aussi utiliser un catalyseur de conversion à la vapeur (shift conversion selon la terminologie anglosaxonne) à base d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome tel que décrit dans cet ouvrage page 634. Un traitement final  
15 sur charbon actif tel que décrit dans cet ouvrage page 633, peut enfin être utilisé en aval du lavage aux amines pour enlever les traces d'impuretés résiduelles.

On peut également, si l'on recherche une extrême pureté utiliser à la place du lavage aux amines une purification avec lavage au méthanol refroidi, par exemple selon le procédé  
20 Rectisol utilisant deux étages pour l'élimination de COS et H<sub>2</sub>S, puis de CO<sub>2</sub>, tel que décrit dans l'ouvrage général de référence B précité pages 488 et 489 et dans l'ouvrage général de référence E précité pages 691 à 700. D'autres options utilisant des tamis moléculaires (adsorption à variation de pression, appelée PSA) ou une conversion catalytique sur oxyde de zinc peuvent aussi être utilisées lors de la purification du gaz de synthèse.

25 La purification réalisée peut typiquement éliminer presque totalement les impuretés, par exemple à moins de 0,1 ppmv de soufre et de même pour les composés azotés tels d'HCN.

L'étape de conversion Fischer-Tropsch peut être réalisée, selon l'invention, selon l'un quelconque des procédés connus, utilisant l'un quelconque des catalyseurs connus, notamment à base de fer ou de cobalt, et n'est pas limitée à un procédé ou un catalyseur  
30 particulier. Elle est réalisée avec un catalyseur adapté au rapport H<sub>2</sub>/CO du gaz de synthèse, par exemple un catalyseur au cobalt pour un gaz de synthèse de rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre environ 1,8 et 2,5 ou bien un catalyseur au fer pour un gaz de synthèse de rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre environ 1,2 et 2.

On peut utiliser un réacteur en lit fixe triphasique, ou un réacteur triphasique (en "slurry" selon la terminologie anglosaxonne, c'est-à-dire un réacteur triphasique avec une phase liquide comprenant un catalyseur solide divisé en suspension et une phase gazeuse (ici, le gaz de synthèse). L'option préférée selon l'invention correspond à un tel réacteur triphasique comprenant un catalyseur Fischer-Tropsch sous forme de fines particules en suspension comprenant un support inerte imprégné de fer ou de cobalt. On pourra par exemple utiliser un support en alumine ou silice, ou zircone, ou silice-alumine, ou alumine-zircone, imprégné par 10% à 30% poids de fer ou de cobalt par rapport au catalyseur global. Le mélange triphasique peut comprendre des particules de catalyseur de diamètre moyen compris entre 3 et 150 micromètres, de préférence 10 à 120 micromètres, en suspension dans un liquide essentiellement composé par des produits de la réaction, en particulier des cires paraffiniques fondues à la température de réaction. Le pourcentage poids de catalyseur peut être compris généralement entre 10% et 40% poids par rapport à la suspension liquide/catalyseur solide. La vitesse superficielle gaz dans le réacteur peut être comprise entre 0,05 m/s et 0,4 m/s, notamment entre 0,12 et 0,3 m/s. La pression est souvent comprise entre 1,5 et 4 MPa, notamment entre 1,8 et 2,8 MPa. La température est souvent comprise entre 215°C et 255°C, généralement entre 230°C et 240°C. On pourra notamment pour plus de détails concernant des catalyseurs et/ou procédés Fischer-Tropsch se référer aux brevets ou demandes de brevet: EP 450 860; US 5,961,933; US 6,060,524; US 6,921,778; PCT/FR05/02.863.

### **Description de la figure 1 et du meilleur mode de réalisation de l'invention**

On se réfère maintenant à la figure 1 qui présente un exemple non limitatif de schéma d'installation pour la réalisation du procédé selon l'invention, représentatif du mode de réalisation préféré de l'invention.

Un pétrole brut P, typiquement conventionnel (par exemple un pétrole transportable à température ambiante tel que l'arabe léger), est alimenté par la ligne 1 dans un dessaleur DES. Le pétrole dessalé alimente via la ligne 2 une colonne de distillation préliminaire PRE-DIST (souvent appelée distillation initiale ou distillation atmosphérique) fonctionnant typiquement sous une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa. Cette colonne, qui peut réaliser éventuellement un fractionnement sommaire, produit par la ligne 3a un courant léger, comprenant typiquement des distillats moyens: typiquement kérosène et diesel, ainsi que du naphta et des composés plus légers.

La colonne produit également un résidu atmosphérique par la ligne 4, qui alimente une colonne de distillation sous vide VAC-DIST. Cette colonne, qui fonctionne typiquement sous

une pression comprise entre 0,004 et 0,04 MPa, produit un courant de distillat sous vide VGO par la ligne 5, et un courant de résidu sous vide VR par la ligne 6.

Le résidu sous vide VR est alimenté dans une unité (SDA) de désasphaltage au solvant (typiquement au butane, ou de préférence au pentane) pour produire une huile désasphaltée DAO circulant dans la ligne 7 et un courant d'asphalte AS évacué par la ligne 8.

L'asphalte AS est mélangé à un courant de diluant DIL alimenté par la ligne 9. Ce courant comprend par exemple un courant de pétrole dessalé alimenté à partir de la ligne 2. DIL peut aussi comprendre des hydrocarbures légers prélevés à partir de la ligne 3.

Le résidu R1 comprenant l'asphalte additionné du diluant alimente par la ligne 8 l'unité (POX) d'oxydation partielle. Cette unité réalise une oxydation partielle à l'oxygène, sous pression typiquement comprise entre 1 et 4 MPa, pour produire un courant SG1 de gaz de synthèse de rapport H<sub>2</sub>/CO typiquement compris entre 0,4 et 0,8 et souvent entre 0,45 et 0,7.

Ces rapports H<sub>2</sub>/CO sont très bas et mal adaptés à la synthèse Fischer-Tropsch, non seulement pour des catalyseurs au cobalt mais aussi pour des catalyseurs au fer.

On alimente par ailleurs via la ligne 11 une unité (SMR) de vaporéformage par une autre charge G, typiquement différente du pétrole P (charge externe), comprenant du gaz épuré sensiblement exempt d'H<sub>2</sub>S et additionné de vapeur d'eau. Cette charge additionnelle externe (non issue de P) peut être notamment du gaz naturel, ou associé, notamment au pétrole P. G peut aussi comprendre des fractions légères recyclées, par exemple C1/C2 ayant été produites au cours du traitement de P, notamment au cours des étapes Fischer-Tropsch et/ou hydrocraquage, alimentées par la ligne 17. On produit ainsi par vaporéformage un second gaz de synthèse SG2, circulant dans la ligne 12, de rapport H<sub>2</sub>/CO supérieur à 3, par exemple compris entre 4,5 et 7.

Les deux gaz de synthèse SG1 circulant dans la ligne 10 et SG2 circulant dans la ligne 12 sont mélangés pour former le gaz de synthèse SG qui alimente via la ligne 13 l'unité de conversion Fischer-Tropsch (FT), qui est généralement précédée par une unité (PUR-FT) de purification du gaz de synthèse, représentée ici de façon intégrée à l'unité Fischer-Tropsch. Le gaz de synthèse est en effet typiquement épuré préalablement jusqu'à moins de 0,1 ppmv (ppm volume) d'impuretés soufrées et azotées (et plus particulièrement SG1, qui contient plus d'impuretés, en particulier de l'H<sub>2</sub>S et des traces de métaux tels que Ni, V qui peut aussi être épuré en amont du mélange). On peut notamment réaliser un lavage aux

éthanolamines, un lavage au méthanol (par exemple selon le procédé Rectisol ou d'autres procédés connus de l'homme de l'art.

5 Selon l'invention, l'adjonction à l'effluent d'oxydation partielle SG1 d'un gaz de synthèse SG2 riche en hydrogène produit à partir d'hydrocarbures légers externes, typiquement C1-C4 et de préférence C1/C2 permet d'augmenter notablement le rapport H<sub>2</sub>/CO à une valeur compatible avec le catalyseur Fischer-Tropsch utilisé, par exemple entre 1,2 et 2 pour un catalyseur au fer et entre 1,8 et 2,5 ou entre 2 et 2,3 pour un catalyseur au cobalt.

10 Les effluents de l'étape Fischer-Tropsch (FT) sont fractionnés en C1/C2 recyclé au vaporéformage via la ligne 15a, GPL (C3/C4) évacué par la ligne 15b, naphta évacué par la ligne 15c, et une fraction bouillant au dessus de 150°C comprenant du kérosène, du gasoil et des produits plus lourds riches en cires solides à l'ambiante. Ce courant alimente par la ligne 14 une unité d'hydrocraquage (HDK). La charge d'hydrocraquage E1 comprend, outre ces produits Fischer-Tropsch, le distillat sous vide VGO et l'huile désasphaltée DAO alimentés respectivement via les lignes 5 et 7. Les effluents d'hydrocraquage sont  
15 fractionnés en C1/C2 recyclé au vaporéformage via la ligne 16, GPL évacué par la ligne 18b Kérosène évacué par la ligne 18c, gazole GO évacué par la ligne 18d, naphta et VGO résiduel. Ce VGO (gazole sous vide) résiduel et le naphta sont évacués via la ligne 18a et mélangés dans la ligne 3b aux produits légers de distillation atmosphérique. Ceci permet de produire un pétrole synthétique (appelé Syncrude selon la terminologie anglosaxonne) de  
20 très haute qualité, sensiblement exempt d'asphaltènes et de produits soufrés lourds. Les produits sortant de l'installation globale sont donc totalement débarrassés de composants de type fioul lourd soufré.

Le mélange de gaz de synthèse riche et pauvre en hydrogène permet d'adapter la composition du gaz de synthèse final aux besoins, sans devoir réaliser une conversion du  
25 CO à la vapeur importante ( shift conversion:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  ). Une conversion du CO peut être maintenue, notamment pour accroître la flexibilité ou comme variable d'ajustement du rapport H<sub>2</sub>/CO mais son importance est alors limitée.

### Exemples:

#### Exemple 1 (comparatif)

30 On traite un pétrole brut P par distillation atmosphérique puis sous vide, et enfin conversion du résidu sous vide par oxydation partielle à l'oxygène (POX). Le gaz de synthèse obtenu est partiellement converti par conversion du CO à la vapeur (réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), afin d'obtenir un rapport H<sub>2</sub>/CO final de 2,15 qui est bien adapté à une synthèse

Fischer-Tropsch sur catalyseur au cobalt. Cette voie de conversion de résidus par oxydation partielle puis conversion partielle du CO pour ajuster le rapport H<sub>2</sub>/CO est une voie connue de transformation de résidus lourds ou de charbon.

5 Les tableaux 1 et 2 suivants issus d'une simulation montrent les différentes étapes correspondant à la conversion du résidu sous vide VR, avant et après conversion partielle du CO, ainsi que du gaz de synthèse final par synthèse Fischer-Tropsch puis hydrocraquage (HDK) du distillat et des cires obtenues. L'eau nécessaire à la conversion partielle du CO est apportée en deux étapes au cours du refroidissement (appelé quench) de l'effluent haute température de la POX, sous forme liquide et/ou vapeur en final pour obtenir la température  
10 adéquate pour ladite conversion.

Tableau 1:

	<b>CHARGE POX</b>	<b>EFFLUENT POX</b>	<b>quench sur effluent POX</b>	<b>quench entrée conversion CO</b>	<b>Effluent conv. CO</b>
Résidu sous vide VR kg/h	16 000				
Oxygène	17 715				
H <sub>2</sub> O kg/h	7 300		10 044	11 557	
<b>Pression MPa</b>		3			
<b>Température °C</b>		1 400	25		
<b>Débit kg/h</b>	41 015	30 590			62 616
H <sub>2</sub> % vol		40,3			39,5
CO % vol		46,6			18,4
H <sub>2</sub> O % vol		9,8			27,2
CO <sub>2</sub> % vol		3,3			14,9
C <sub>1</sub> % vol		0			0
H <sub>2</sub> /CO vol		0,86			2,15

15

20

Tableau 2:

	CHARGE F-T purifiée	EFFLUENT F-T global	Charge HDK (16)	Effluent HDK global (18abcd)
Pression MPa		2,0		5
Température °C		50		50
Débit Kg/h	23 932	23 932	4 983	4 983
H2 % vol	66,3			
CO % vol	30,8			
Gaz légers dans l'effluent Kg/h (CO, H2, CO2, C1, C2)		6 014		12,5
H2 Kg/h			10	
C3-C4 kg/h		272		67,2
Naphta Kg/h		1 796		621,7
Distillats + cires Kg/h		4 973	4 973	
Kérosène + gasoil Kg/h				4 281,6
Total produits liquides finaux(C3 – gasoil) kg/h				4970,5
Rendement liquide % poids / charge				31,06 %

Exemple 2, selon l'invention:

- 5 On traite le même pétrole brut P que celui de l'exemple 1 selon un fractionnement et une oxydation partielle du résidu sous vide analogues. Par contre, on ne réalise pas de conversion du CO mais un vaporéformage de gaz externe, selon un schéma similaire à celui de la figure 1, mais sans désasphaltage: Le résidu sous vide VR est envoyé directement à l'oxydation partielle. L'appoint de gaz (charge additionnelle externe), pour le vaporéformage,
- 10 est un appoint de méthane. Les tableaux 3, 4, et 5 suivants, issus d'une simulation, montrent les résultats des différentes étapes correspondant à la conversion du résidu VR, l'étape de vaporéformage (SMR), ainsi que la conversion du gaz de synthèse final (mélange des gaz de synthèse issus de l'oxydation partielle et du vaporéformage (SMR)) par synthèse Fischer-Tropsch puis hydrocraquage (HDK) du distillat et des cires obtenues. On voit que le
- 15 rendement en produits liquides (C3, C4, naphta, kérosène et gasoil) est nettement amélioré selon l'invention puisqu'il passe de 31,06 % à 37,75 % de la charge globale d'hydrocarbures (charge et combustible). Dans cette simulation, la consommation énergétique du vaporéformage SMR est autosuffisante. On obtiendrait un rendement en produits liquides

encore accru si l'on intégrait une récupération thermique sur l'effluent à haute température de l'oxydation partielle pour générer la vapeur d'eau nécessaire au vaporéformage.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant une intégration thermique différente, ou des dispositions technologiques ou de procédé particulières déjà connues de l'homme du métier.

5

Tableau 3:

	Charge POX (8)	Effluent POX (10)
Résidu sous vide VR kg/h	16 000	
Oxygène	17 715	
H2O kg/h	7 300	
Pression MPa		3
Température °C		1 400
Débit kg/h	41 015	30 590
H2 % vol		40,3
CO % vol		46,6
H2O % vol		9,8
CO2 % vol		3,3
C1 % vol		0
H2/CO vol		0,86

Tableau 4:

	CHARGE SMR (11)	EFFLUENT SMR (12)	Combustible SMR (non référencé)
C1 (charge additionnelle externe)	12 000		1 470
gaz légers ex FT kg/h (CO,H2,CO2, C1, C2)	0		11 591
gaz légers ex HDK kg/h	0		28
H2O kg/h	53 902		
Pression MPa		2,6	
Température °C		850	
Débit kg/h	65 902	65 902	
H2 % vol		44,3	
CO % vol		7,2	
H2O % vol		40,9	
CO2 % vol		5,6	
C1 % vol		2	
H2/CO vol		6,15	

Tableau 5:

	CHARGE F-T	EFFLUENT F-T	Charge HDK	Effluent HDK
Pression MPa		2,0		5
Température °C		50		50
Débit Kg/h	51 498	51 498	11 153,3	11 153,3
H2 % vol (charge F-T)	66			
CO % vol (charge F-T)	30,7			
Gaz légers dans l'effluent Kg/h (CO,H2,CO2, C1, C2)		11 591		28
H2 Kg/h			22,3	
C3-C4 kg/h		648		150
Naphta Kg/h		3 791		1 391,3
Distillats + cires Kg/h		11 131	11 131	
Kérosène + gasoil Kg/h				9 584
Total produits liquides finaux (C3 – gasoil) kg/h				11125,3
Rendement liquide % poids / charge globale				37,75 %

## REVENDICATIONS

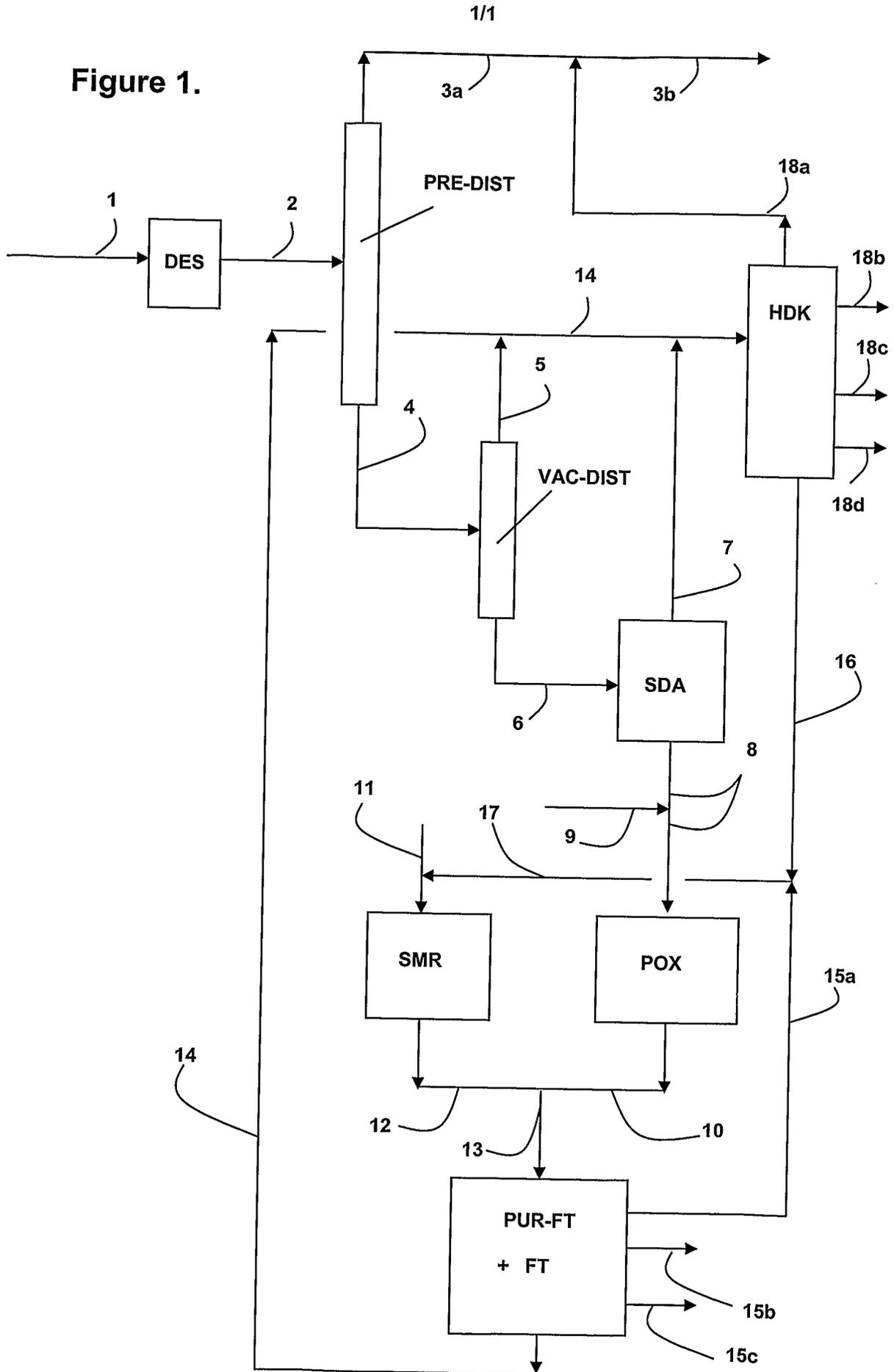
1. Procédé de transformation d'au moins un pétrole brut P, de préférence en région de production de pétrole, comprenant :
  - 5 - un traitement préliminaire de P comprenant au moins une étape de fractionnement de P par distillation (PRE-DIST) et une étape de désasphaltage (SDA) produisant de l'asphalte AS et au moins un premier courant non asphalténique E1 ;
  - une étape d'oxydation partielle (POX) de l'asphalte AS additionné par 4% à 40% poids d'un diluant , produisant un premier gaz de synthèse SG1 de rapport H2/CO inférieur à 1 ;
  - 10 - une étape de vaporéformage d'une coupe G comprenant des hydrocarbures ayant moins de 5 atomes de carbone, dont au moins 50% poids de ces hydrocarbures sont externes au pétrole P, produisant un second gaz de synthèse SG2 de rapport H2/CO supérieur à 3 ;
  - le mélange d'une partie au moins de SG1 et d'une partie au moins de SG2 dans des proportions permettant d'obtenir un gaz de synthèse SG de rapport H2/CO compris entre 1,2 et 2,5;
  - 15 - une étape de conversion Fischer-Tropsch de SG, généralement purifié dans une étape de purification préliminaire (PUR-FT), pour obtenir principalement des fractions liquides et des cires paraffiniques ;
  - une étape d'hydrocraquage (HDK) au moins de la plus grande partie desdites cires paraffiniques pour produire notamment au moins une coupe comprenant des hydrocarbures  
20 liquides bouillant en dessous de 340°C,
  - et l'on produit au moins un pétrole pré-raffiné non asphalténique Pa à partir d'une partie au moins des coupes non asphalténiques issues du traitement préliminaire de P, optionnellement après traitement(s) catalytique(s) hydrogénéant(s), et d'une partie au moins des effluents d'hydrocraquage.  
25
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit diluant est constitué par du pétrole P dessalé.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel on produit pendant ledit  
30 traitement préliminaire de P un courant non asphalténique E1 bouillant essentiellement au

dessus de 340°C, et l'on réalise ladite étape d'hydrocraquage (HDK) sur la plus grande partie au moins des cires paraffiniques en mélange avec E1.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel E1 est essentiellement constitué de distillat sous vide VGO et/ou d'huile désasphaltée DAO.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on produit de l'hydrogène utilisé pour l'hydrocraquage à partir d'une fraction des effluents de vaporéformage.

Figure 1.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/001168

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C10G2/00 C10G67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C10G C01B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/13024 A (ATLANTIC RICHFIELD CO [US]; ARCO BRITISH LTD [GB]) 18 March 1999 (1999-03-18) page 15, paragraph 2; claims 7,10; figures 3,4	1-5
Y	EP 1 219 566 A (AIR LIQUIDE [FR]) 3 July 2002 (2002-07-03) paragraphs [0001] - [0013], [0016] - [0021]; claims 1,6,7,15,16	1-5
Y	US 6 277 894 B1 (AGEE KENNETH L [US] ET AL) 21 August 2001 (2001-08-21) column 3, line 43 - column 5, line 50; claim 1; figure 1	1-5
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 décembre 2007

Date of mailing of the international search report

13/12/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, Patricia

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No  
 PCT/FR2007/001168

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 306 917 B1 (BOHN MARK S [US] ET AL) 23 October 2001 (2001-10-23) column 8, line 65 - column 9, line 12; claims 1,5,10; figure 1 column 2, line 65 - column 4, line 9 -----	1-5
Y	WO 99/55618 A (STICHTING ENERGIE [NL]; VERINGA HUBERTUS JOHANNES [NL]; HEMMES KATRIEN) 4 November 1999 (1999-11-04) the whole document -----	1-5
A	US 4 367 077 A (TAO JOHN C) 4 January 1983 (1983-01-04) the whole document -----	1-5
Y	US 2004/181313 A1 (MOHEDAS SERGIO R [US] ET AL MOHEDAS SERGIO R [US] ET AL) 16 September 2004 (2004-09-16) the whole document -----	1-5
A	WO 00/06670 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 10 February 2000 (2000-02-10) the whole document -----	1-5
A	AU 436 117 B2 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH) 25 May 1973 (1973-05-25) the whole document -----	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/001168

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9913024	A	18-03-1999	NONE	
EP 1219566	A	03-07-2002	CN 1482997 A WO 02051744 A1 JP 2004516219 T US 2004055217 A1	17-03-2004 04-07-2002 03-06-2004 25-03-2004
US 6277894	B1	21-08-2001	US 2001047040 A1	29-11-2001
US 6306917	B1	23-10-2001	NONE	
WO 9955618	A	04-11-1999	AU 3540499 A CA 2330302 A1 EP 1080034 A1 JP 2002512933 T NL 1009038 C2	16-11-1999 04-11-1999 07-03-2001 08-05-2002 01-11-1999
US 4367077	A	04-01-1983	NONE	
US 2004181313	A1	16-09-2004	WO 2004083343 A1	30-09-2004
WO 0006670	A	10-02-2000	AT 277146 T AU 758226 B2 AU 5232499 A BR 9913347 A CA 2338980 A1 CN 1330696 A DE 69920489 D1 DE 69920489 T2 EP 1114126 A1 ES 2229752 T3	15-10-2004 20-03-2003 21-02-2000 05-03-2002 10-02-2000 09-01-2002 28-10-2004 01-12-2005 11-07-2001 16-04-2005
AU 436117	B2	25-05-1973	AU 5643469 A	17-12-1970

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/001168

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 INV. C10G2/00 C10G67/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

 Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 C10G C01B C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 99/13024 A (ATLANTIC RICHFIELD CO [US]; ARCO BRITISH LTD [GB]) 18 mars 1999 (1999-03-18) page 15, alinéa 2; revendications 7,10; figures 3,4	1-5
Y	EP 1 219 566 A (AIR LIQUIDE [FR]) 3 juillet 2002 (2002-07-03) alinéas [0001] - [0013], [0016] - [0021]; revendications 1,6,7,15,16	1-5
Y	US 6 277 894 B1 (AGEE KENNETH L [US] ET AL) 21 août 2001 (2001-08-21) colonne 3, ligne 43 - colonne 5, ligne 50; revendication 1; figure 1	1-5
	-/--	

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&amp;\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 décembre 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/12/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deurinck, Patricia

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 306 917 B1 (BOHN MARK S [US] ET AL) 23 octobre 2001 (2001-10-23) colonne 8, ligne 65 - colonne 9, ligne 12; revendications 1,5,10; figure 1 colonne 2, ligne 65 - colonne 4, ligne 9 -----	1-5
Y	WO 99/55618 A (STICHTING ENERGIE [NL]; VERINGA HUBERTUS JOHANNES [NL]; HEMMES KATRIEN) 4 novembre 1999 (1999-11-04) le document en entier -----	1-5
A	US 4 367 077 A (TAO JOHN C) 4 janvier 1983 (1983-01-04) le document en entier -----	1-5
Y	US 2004/181313 A1 (MOHEDAS SERGIO R [US] ET AL MOHEDAS SERGIO R [US] ET AL) 16 septembre 2004 (2004-09-16) le document en entier -----	1-5
A	WO 00/06670 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 10 février 2000 (2000-02-10) le document en entier -----	1-5
A	AU 436 117 B2 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH) 25 mai 1973 (1973-05-25) le document en entier -----	1-5

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/001168

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9913024	A	18-03-1999	AUCUN	
EP 1219566	A	03-07-2002	CN 1482997 A WO 02051744 A1 JP 2004516219 T US 2004055217 A1	17-03-2004 04-07-2002 03-06-2004 25-03-2004
US 6277894	B1	21-08-2001	US 2001047040 A1	29-11-2001
US 6306917	B1	23-10-2001	AUCUN	
WO 9955618	A	04-11-1999	AU 3540499 A CA 2330302 A1 EP 1080034 A1 JP 2002512933 T NL 1009038 C2	16-11-1999 04-11-1999 07-03-2001 08-05-2002 01-11-1999
US 4367077	A	04-01-1983	AUCUN	
US 2004181313	A1	16-09-2004	WO 2004083343 A1	30-09-2004
WO 0006670	A	10-02-2000	AT 277146 T AU 758226 B2 AU 5232499 A BR 9913347 A CA 2338980 A1 CN 1330696 A DE 69920489 D1 DE 69920489 T2 EP 1114126 A1 ES 2229752 T3	15-10-2004 20-03-2003 21-02-2000 05-03-2002 10-02-2000 09-01-2002 28-10-2004 01-12-2005 11-07-2001 16-04-2005
AU 436117	B2	25-05-1973	AU 5643469 A	17-12-1970