

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 18.01.11.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.07.12 Bulletin 12/29.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public — FR.

72 Inventeur(s) : GUIBARD ISABELLE et QUIGNARD
ALAIN.

73 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sement public.

74 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

54 PROCEDE D'HYDROCONVERSION EN LIT FIXE D'UN PETROLE BRUT, ETETE OU NON, UN
FRACTIONNEMENT, PUIS UN DESASPHALTAGE DE LA FRACTION LOURDE POUR LA PRODUCTION D'UN
BRUT SYNTHETIQUE PRERAFFINE.

57 L'invention consiste en un procédé de préraffinage et
d'hydroconversion d'un pétrole brut lourd d'hydrocarbures,
étété ou non, pour la production d'un brut synthétique pré-
raffiné, dans lequel ladite charge passe dans une section
d'hydrodémétallation comprenant au moins deux réacteurs
permutables, puis au moins une partie de l'effluent démétal-
lisé est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage,
puis au moins une partie de l'effluent hydrocraqué est op-
tionnellement hydrodésulfurée, puis au moins une partie de
l'effluent est fractionnée. Au moins une partie de la fraction
lourde ainsi obtenue est soumise à un désasphaltage. La
fraction désasphaltée est recyclée dans le procédé.



La présente invention concerne le raffinage et la conversion en lit fixe de pétrole brut lourd, entier ou étêté, contenant entre autres des impuretés soufrées, azotées et métalliques dans le but de produire un brut synthétique préraffiné.

5 Sur les quarante dernières années, la demande du marché de produits pétroliers s'oriente de plus en plus vers des produits légers, tels que les essences et le GPL, et des produits intermédiaires, tels que le kérosène et le gazole. En parallèle, la part de marché pour les produits lourds, tels que les fuels lourds et les bitumes, décroît continuellement depuis les années 1970. De ce fait, les raffineries doivent soit
10 s'équiper de procédés de conversion permettant de convertir la fraction lourde du pétrole brut (généralement notée comme la fraction 343°C^{+} ou 350°C^{+}), soit s'approvisionner en pétrole brut plus léger ayant une plus faible quantité de fraction lourde. Une troisième option consiste à préraffiner un pétrole brut lourd en pétrole brut synthétique avant de l'envoyer dans une raffinerie pour produire les produits
15 finis aux spécifications.

L'objectif du préraffinage et de l'hydroconversion de pétroles bruts lourds est à la fois de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement leur teneurs en métaux, soufre, azote et autres impuretés et d'améliorer le rapport hydrogène sur carbone (H/C), tout
20 en convertissant la fraction la plus lourde, c'est-à-dire tout en la transformant plus ou moins partiellement en coupes plus légères afin d'augmenter la teneur en coupes légères et intermédiaires dans le brut synthétique obtenu. En effet, le brut synthétique ainsi obtenu pourra ensuite être traité directement dans des raffineries ne disposant pas des unités de conversion permettant de traiter directement le
25 pétrole brut lourd de départ étant donné que la quantité ainsi que la qualité des coupes lourdes (distillat sous vide et résidu sous vide) sont fortement améliorées.

Le traitement de pétroles bruts lourds se fait actuellement le plus souvent dans des procédés à lits fixes. Dans ces procédés, la charge circule à travers plusieurs lits
30 catalytiques disposés en série, dans un ou plusieurs réacteurs, le ou les premiers lits catalytiques étant utilisés pour y réaliser surtout l'hydrodémétallation (HDM) de la charge ainsi qu'une partie de l'hydrosouffrage, le ou les suivants lits catalytiques étant

utilisés pour y réaliser l'hydrocraquage (HCK) du pétrole brut, avant de réaliser le raffinage profond de la charge, et en particulier l'hydrodésulfuration (HDS) et la réduction de la teneur en Carbone Conradson (HDCCR), dans le ou les derniers lits catalytiques. Les effluents soutirés après le dernier lit catalytique sont le cas échéant re-mélangés avec la partie légère du pétrole brut récupérée lors de l'ététagement afin de reconstituer le brut synthétique préraffiné. Dans de tels procédés, on utilise le plus souvent des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque section.

Les procédés en lits fixes sont connus dans l'état de la technique. Ainsi, la demande de brevet EP 1 600 491 décrit un procédé d'hydrorafinage de pétrole étêté incluant une étape d'HDM, d'HCK, puis d'HDS. La demande FR09/04350 décrit un procédé d'hydrorafinage de pétrole incluant une étape d'HDM comprenant au moins deux réacteurs permutables, puis une étape d'HCK, puis une étape d'HDS avec un catalyseur spécifique.

L'intérêt des procédés en lits fixes est que l'on obtient de hautes performances grâce à la grande efficacité catalytique des lits fixes. Par contre, dans les procédés classiques de préraffinage et d'hydroconversion, on s'aperçoit qu'au-dessus d'une certaine teneur en métaux de la charge (par exemple de 50 ppm poids) et d'une certaine teneur en asphaltènes de la charge (par exemple de 1,5 % poids), bien qu'utilisant les meilleurs systèmes catalytiques, les performances et surtout la durée d'opération de ces procédés deviennent insuffisantes : les catalyseurs (notamment le catalyseur d'HDM) se chargent rapidement en métaux et donc se désactivent. Ceci conduit à une diminution des performances en déméallation et en désasphalténisation, ce qui mène à une réduction accélérée des performances des catalyseurs d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration. En effet, les impuretés (principalement les métaux et les asphaltènes) passent en plus grande concentration sur les catalyseurs d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration et les désactivent rapidement. Pour compenser cette désactivation, on peut éventuellement augmenter les températures pour compenser la perte d'activité, mais ceci favorise la formation de coke et l'augmentation des pertes de charge; par ailleurs il est connu que le premier lit catalytique est susceptible de se colmater assez rapidement à cause des

asphaltènes, des métaux et des sédiments contenus dans la charge. Il s'ensuit donc qu'on est conduit à arrêter l'unité pour remplacer les premiers lits catalytiques désactivés et/ou colmatés. Les procédés d'hydrotraitement de ce type de charges doivent donc être conçus de façon à permettre un cycle d'opération le plus long possible sans arrêter l'unité.

Une autre alternative consiste à envoyer le pétrole brut lourd dans une unité d'hydroconversion en lit bouillonnant. En effet, ce type de procédé permet de remplacer une partie du catalyseur qui se trouve dans l'unité tout en gardant l'unité en opération. Ainsi, les procédés d'hydroconversion en lit bouillonnant permettent de traiter des charges fortement contaminées tout en présentant des taux de conversion généralement plus élevés que les procédés d'hydroconversion en lit fixe. Par contre, les unités à lit bouillonnant fonctionnent avec un fort recycle interne de produit liquide afin de maintenir le catalyseur dans un état fluidisé qui permet le soutirage de catalyseur usé. De ce fait, l'hydrodynamique d'un procédé à lit bouillonnant se rapproche fortement d'un réacteur ouvert parfaitement agité. Ceci conduit à un fort abaissement de l'efficacité du lit, ce qui impose de travailler à plus haute température et mène rapidement à des problèmes de stabilité du brut synthétique produit.

Bien que les procédés en lits fixes se distinguent par des hautes performances permettant de travailler à des conditions plus douces et d'éviter les problèmes de stabilité du brut synthétique produit, la conversion, et notamment la conversion des fractions lourdes contenues dans le pétrole brut telles que le distillat sous vide (DSV) ou le résidu sous vide (RSV) reste limitée à environ 40%.

La demanderesse a donc cherché à perfectionner ces procédés d'hydroconversion en lit fixe en augmentant la conversion des fraction lourdes pour ainsi augmenter le rendement et la qualité du brut synthétique préaffiné produit.

La présente invention a donc pour objectif de proposer un procédé en lit fixe permettant le traitement direct de pétroles bruts contenant des teneurs élevées en impuretés soufrées, azotées et/ou métalliques présentant une forte conversion des

fractions lourdes contenues dans ces pétroles lourds tout en maintenant la qualité des produits obtenus.

Le procédé selon la présente invention comprend une étape d'hydroconversion qui
5 comprend une étape d'hydrodémétallation (HDM) comprenant au moins deux réacteurs permutables, puis une étape d'hydrocraquage (HCK), optionnellement suivie d'une étape d'hydrodésulfuration (HDS). L'effluent est ensuite fractionné en au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde. La fraction lourde est soumise à un désasphaltage et la fraction désasphaltée ainsi obtenue est recyclée
10 dans l'étape d'hydroconversion.

Une des étapes clé de la présente invention est le désasphaltage de la fraction lourde et le recyclage de sa fraction désasphaltée dans le procédé. Le désasphaltage permet d'extraire en grande partie les asphaltènes et les métaux
15 contenus dans la fraction lourde et de les concentrer dans la fraction d'asphaltènes. La fraction désasphaltée et débarrassée de ses composants les plus réfractaires est recyclée dans le procédé et peut être ainsi beaucoup plus facilement convertie grâce à l'hydrocraquage intégré. Ceci permet donc d'augmenter la conversion des fractions lourdes et le rendement des produits recherchés (naphta, distillat moyens et gazole
20 sous vide notamment) avec une qualité comparable à celle obtenue sans étape de désasphaltage. De même, le fait de n'effectuer le désasphaltage que sur la fraction lourde et non sur l'intégralité de la charge, est économiquement intéressant car les besoins en solvant de désasphaltage et la quantité d'asphalte produit sont minimisés.

25 De même, l'étape de fractionnement permet d'obtenir des résidus atmosphériques et distillats sous vide qu'il est possible de recycler sans désasphaltage, en totalité ou en partie, dans le procédé. Ces recyclages permettent d'augmenter de façon significative le rendement en produit légers valorisables par exemple en carburants, et par leur effet diluant sur les asphaltènes, les métaux et l'azote, d'allonger la durée
30 de vie des catalyseurs.

Un autre avantage de la présente invention est d'allonger considérablement la durée de cycle, et d'atteindre ainsi en général au moins 12 mois, avec des performances élevées en hydrocraquage et en hydrodésulfuration (optionnelle) tout en conservant la stabilité des produits par la mise en œuvre dans la section dite d'hydrodémétallation du procédé selon l'invention d'au moins deux réacteurs
5 permutables. En effet, l'utilisation des réacteurs permutables permet un fonctionnement cyclique en continu.

Selon l'état de l'art antérieur, le préaffinage en lit fixe de pétroles bruts lourds à forte teneur en asphaltènes, en Carbone Conradson et/ou en métaux, conduirait soit à
10 des durées de cycle faibles, soit à l'utilisation indépendante et/ou cumulée d'une vitesse volumique horaire (VVH) faible et d'un niveau de pression partielle d'hydrogène très important, par exemple. Ces modifications de conditions opératoires et/ou de design du procédé impacteraient grandement les investissements et le coût opératoire afin de respecter une durée de cycle
15 économique du procédé industriel. La présente invention propose donc de s'affranchir du changement de conditions opératoires (VVH et/ou pression opératoire, voire température) tout en respectant une durée de cycle économique du procédé de préaffinage et d'hydroconversion de pétrole brut lourd.

De même, un autre avantage de la présente invention est la possibilité d'utiliser dans
20 la section d'HDM et/ou dans la section d'HDK et/ou dans la section optionnelle d'HDS des réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables pour remplacer les lits catalytiques désactivés ou colmatés, cette opération améliorant le facteur opératoire de l'unité et la durée de cycle du procédé.

Description détaillée de l'invention

Plus précisément, l'invention consiste en un procédé de préaffinage et d'hydroconversion en lit fixe d'une charge pétrole brut lourd d'hydrocarbures contenant au moins 0.5 % poids d'asphaltènes, et plus de 10 ppm poids de métaux
30 pour la production d'un brut synthétique préaffiné, dans lequel

- on enlève les métaux de la charge dans une section d'hydrodémétallation (HDM) comprenant au moins deux réacteurs permutables contenant chacun au moins

un catalyseur d'hydrodémétallation, lesdits réacteurs étant disposés en série pour être utilisés de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après :

- 5 a) une étape, dans laquelle les réacteurs sont utilisés tous ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un d'entre eux,
- 10 b) une étape durant laquelle au moins un des réacteurs est court-circuité et le catalyseur qu'il contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré et durant laquelle le ou les autres réacteurs permutables sont utilisé(s),
- 15 c) une étape durant laquelle les réacteurs sont utilisés tous ensemble, le (les) réacteur(s) permutable(s) dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnecté(s) de manière à être en aval de l'ensemble des autres réacteurs permutables, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un des réacteurs permutables,
 - puis on hydrocraque au moins une partie de l'effluent au moins en partie démétallisé dans une section d'hydrocraquage (HCK) contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage,
 - 20 - puis, éventuellement, on hydrodésulfure au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué dans une section d'hydrodésulfuration (HDS) contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration,
 - puis on fractionne au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué et optionnellement au moins en partie hydrodésulfuré pour obtenir
 - 25 au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,
 - puis on désasphalte ladite fraction lourde telle qu'obtenue à l'étape de fractionnement par un solvant d'hydrocarbures permettant d'obtenir une fraction désasphaltée et une fraction riche en asphaltènes,
 - puis on recycle au moins une partie de la fraction désasphaltée à l'étape
 - 30 d'hydrodémétallation et/ou à l'étape d'hydrocraquage et/ou l'étape d'hydrodésulfuration.

La charge

La charge utilisée dans le procédé selon l'invention est un pétrole brut lourd d'hydrocarbures, de préférence entier, contenant au moins 0.5% poids d'asphaltènes et de préférence au moins 1% poids d'asphaltènes, et plus de 10 ppm poids de métaux et de préférence plus de 50 ppm poids de métaux (nickel et/ou vanadium).

De préférence, la charge utilisée dans le procédé selon l'invention est un pétrole brut lourd étêté, c'est à dire un pétrole brut dans lequel la fraction légère présentant un point de coupe final compris entre 100 et 300°C et de préférence entre 100 et 200°C a été retirée, par exemple dans un ballon de séparation, dans une colonne de distillation, ou dans un autre appareil de séparation, afin obtenir un pétrole brut étêté dans le point initial d'ébullition se situe entre 0°C et 300°C et de préférence entre 0 et 200°C.

Le procédé de l'invention convient particulièrement bien pour un pétrole brut, étêté ou non, mais d'autres charges conviennent. Ainsi la charge (le plus souvent un pétrole brut lourd étêté) peut être mélangée avec d'autres effluents issus d'unités de conversion.

Plus particulièrement, ces charges externes (provenant d'autres unités, comme, par exemple, une unité de craquage thermique, une unité de craquage catalytique, une unité de cokéfaction, et/ou une unité de liquéfaction du charbon) peuvent être ajoutées, en mélange ou non, à une charge fraîche et traitées dans le procédé selon l'invention tant que le mélange correspond aux critères asphaltènes et/ou métaux ci-dessus. A titre d'exemple, les charges externes peuvent être une partie d'un résidu, soit atmosphérique soit sous-vide, de distillation directe dit SR (du terme anglo-saxon Straight Run) issu du fractionnement initial d'un brut, soit un résidu issu d'une autre unité de raffinage.

L'étape d'hydrodémétallation (HDM)

De préférence, la charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation à une température comprise entre 300°C et 450°C, de préférence entre 350°C et 420°C, à la pression totale comprise entre 5 à 30 MPa, de préférence entre 8 et 18 MPa, à un

rapport hydrogène sur hydrocarbures compris entre $200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ et $2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, et de préférence entre 350 et $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

La section HDM, mais aussi la section d'HCK et la section optionnelle d'HDS peuvent être divisées en plusieurs zones réactionnelles. Les zones réactionnelles peuvent être des zones réactionnelles permutables ou court-circuitables. D'une manière générale, on entend par "zone réactionnelle", un ou plusieurs réacteurs ou un ou plusieurs lits catalytiques situés dans un même réacteur, sauf dans le cas de "zones réactionnelles permutables" qui sont au moins deux réacteurs permutables.

Dans le texte, on appellera "zone réactionnelle court-circuitable", un ou plusieurs réacteurs ou un ou plusieurs lits catalytiques court-circuitables (by-pass) non permutables. Les conditions de fonctionnement des différentes zones réactionnelles permutables ou court-circuitables de chaque section (HDM ou HCK ou HDS optionnelle) peuvent avantageusement être différentes ou identiques entre elles.

Pour le procédé selon la présente invention, on utilise le plus souvent des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape.

Pour réaliser l'hydrodémétallation, le catalyseur idéal doit être apte à traiter les asphaltènes de la charge, tout en ayant un haut pouvoir démétallant associé à une haute capacité de rétention en métaux et une grande résistance au cokage. La dénomination HDM regroupe d'une part les opérations d'élimination du vanadium, mais aussi du nickel et dans une moindre mesure du fer.

Les catalyseurs d'HDM sont avantageusement des catalyseurs comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII (de préférence le nickel et/ou le cobalt) et VIB (de préférence du molybdène et/ou du tungstène), pris seuls ou en mélange, sur un oxyde réfractaire poreux comme support, ledit support étant généralement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.

Des catalyseurs fortement hydrogénant et limitant ainsi le cokage sur un support multimodal ou bimodal et en particulier macroporeux sont généralement préconisés dans la section HDM. La demanderesse a développé de tels catalyseurs sur des

supports macroporeux particuliers dans les brevets EP-B-98764, EP-B-113297 et EP-B-113284, EP 1579 909 qui lui confèrent précisément les qualités recherchées pour réaliser ces transformations :

- Taux de démétallation d'au moins 10 % jusqu'à 95 %,
- 5 - Volume macroporeux (pores de diamètre >25 nm) supérieur à 5 % du volume poreux total,
- Capacité de rétention en métaux généralement supérieure à 10 % par rapport au poids du catalyseur neuf, ce qui permet d'obtenir des cycles d'opération plus longs,
- 10 - Grande résistance au cokage même à des températures supérieures à 390°C ce qui contribue à l'allongement de la durée des cycles souvent limités par l'augmentation de la perte de charge et la perte d'activité dues à la production de coke.

La phase active initiale du catalyseur placé dans l'étape d'HDM est généralement
15 constitué de nickel et de molybdène. Cette phase active connue pour être plus hydrogénante qu'une phase constituée de cobalt et de molybdène permet de limiter la formation de coke dans la porosité et ainsi la désactivation. De préférence, le catalyseur d'HDM comprend au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium.

20

Pour l'étape d'hydrodésulfuration, le catalyseur doit présenter un fort potentiel hydrogénéolysant de manière à réaliser un raffinage profond des produits : désulfuration, poursuite de la démétallation, abaissement du carbone conradson (CCR) et de la teneur en asphaltènes. Un tel catalyseur se caractérise par une faible
25 teneur en macroporosité. Les catalyseurs d'HDS seront décrits dans la section d'HDS.

De préférence, il est mis en œuvre une succession de catalyseur présentant une porosité différente entre la section HDM et la section HDS. En effet, la dispersion de
30 la phase active nécessite de disposer de supports de fortes surfaces spécifiques, mais la porosité du support doit aussi permettre aux réactifs de diffuser facilement au sein de celle-ci. Il existe donc un compromis à réaliser entre accessibilité de la

phase active et taille de la porosité. Lors de l'hydrotage des molécules, la distribution en taille des réactifs évolue. Généralement, la taille des molécules est ainsi plus petite dans la seconde section (HDS) que dans la première étape (HDM), ce qui implique que le diamètre moyen des mésopores soit plus élevé dans la section HDM que dans la section HDS.

Il ressort donc que des catalyseurs fortement hydrogénant et limitant ainsi le cokage sur un support multimodal ou bimodal et en particulier macroporeux sont généralement préconisés dans la section HDM. Dans la seconde étape d'HDS, des catalyseurs sur des supports monomodaux mésoporeux sont privilégiés car ils permettent d'atteindre de meilleurs taux de conversion HDS.

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans les étapes d'HDM, d'HCK et d'HDS sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces oxydes en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

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

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

Avantageusement, les activités des différents catalyseurs de la section d'HDM varient selon la matrice (en variant entre autres le support utilisé, la porosité, la surface spécifique, ...) et/ou la formulation catalytique (en variant entre autres les

métaux actifs, les teneurs en métaux actifs, les types de dopants, les teneurs en dopants, ...).

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

Selon l'invention, la section d'HDM comprend au moins deux réacteurs permutables, contenant chacun au moins un catalyseur d'hydrodémétallation.

Les dits réacteurs permutables sont avantageusement disposés en série pour être
10 utilisés de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après :

a) une étape, dans laquelle les réacteurs permutables sont utilisés tous ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un d'entre eux,

15 b) une étape, durant laquelle au moins un des réacteurs permutable est court-circuité et le catalyseur qu'il contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré, et durant laquelle le ou les autres réacteurs permutables sont utilisé(s),

c) une étape, durant laquelle les réacteurs permutables sont utilisés tous
20 ensemble, les réacteurs permutables dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectés de manière à être en aval de l'ensemble des autres réacteurs permutables, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un des réacteurs permutables.

25 Dans la réalisation préférée du procédé selon la présente invention le réacteur le plus en amont dans le sens global de circulation de la charge se charge progressivement en métaux, coke et sédiments et autres impuretés diverses et est déconnectée dès que souhaitée mais le plus souvent lorsque le catalyseur qu'il
30 contient est pratiquement saturé en métaux et impuretés diverses. Ce moment est appelé temps de désactivation et/ou de colmatage. Bien que le temps de désactivation et/ou de colmatage varie en fonction de la charge, des conditions

opératoires et du ou des catalyseurs utilisés, il s'exprime d'une manière générale par une chute de la performance catalytique (une augmentation de la concentration de métaux et/ou d'autres impuretés dans l'effluent), une augmentation de la température nécessaire pour le maintien d'un hydrotraitement constant ou, dans le cas spécifique d'un colmatage, par une augmentation significative de la perte de charge. Afin de définir un temps de désactivation et/ou de colmatage, l'homme du métier définit au préalable une valeur maximale tolérable de la perte de charge Δp et/ou de la température en fonction de la charge à traiter, des conditions opératoires et catalyseurs choisis, et à partir de laquelle il faut procéder à la déconnection du réacteur. Le temps de désactivation et/ou de colmatage se définit ainsi comme le temps où la valeur limite de la perte de charge et/ou de la température est atteinte. La valeur limite de la perte de charge et/ou de la température est en règle générale confirmée lors de la première mise en service des réacteurs. La valeur limite de la perte de charge se situe généralement entre 0.3 et 1 MPa (3 et 10 bars), de préférence entre 0.5 et 0.8 MPa (5 et 8 bars). La valeur limite de la température se situe généralement entre 400°C et 450°C, la température correspondant, ici et dans la suite du texte, à la température moyenne mesurée du lit catalytique. Une autre valeur limite sur les températures, indiquant que la désactivation est atteinte (moins de réactions exothermiques), est que l'écart de température (ΔT) sur un lit catalytique devient inférieur à 5°C, et ce indépendamment de la valeur de la température moyenne.

Selon une variante du procédé selon l'invention, il est également avantageux que la section d'HDM comprenne, en plus des au moins deux réacteurs permutables, également au moins une zone réactionnelle court-circuitable, c'est-à-dire un ou plusieurs réacteurs, ou un ou plusieurs lits catalytiques court-circuitables dans un même réacteur.

L'étape d'hydrocraquage (HCK)

Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent au moins en partie démétallisé, est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage à une température comprise

entre 300°C et 450°C, et de préférence entre 380°C et 420°C, à une pression totale comprise entre 5 à 30 MPa, de préférence entre 8 et 18 MPa, et à un rapport hydrogène sur hydrocarbures compris entre 200 Nm³/m³ et 2000 Nm³/m³, et de préférence entre 350 et 1000 Nm³/m³.

5

Pour activer les réactions d'hydrocraquage proprement dit, ledit catalyseur doit avantageusement être un catalyseur bifonctionnel, ayant une phase hydrogénante afin de pouvoir hydrogéner les aromatiques et réaliser l'équilibre entre les composés saturés et les oléfines correspondantes et une phase acide qui permet de
10 promouvoir les réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage. La fonction acide est avantageusement apportée par des supports de grandes surfaces (généralement 100 à 800 m².g⁻¹) présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-aluminés amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante
15 est avantageusement apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique tels que molybdène et tungstène et au moins un métal non noble du groupe VIII (tels que nickel et cobalt).
20 Le catalyseur d'hydrocraquage doit avantageusement également avoir une haute résistance aux impuretés et aux asphaltènes du fait de l'utilisation d'un pétrole brut lourd comme charge.

De préférence, les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés comprennent au moins un
25 métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange, et un support comprenant 10 à 90% poids d'une zéolithe contenant du fer et 90 à 10% poids d'oxydes inorganiques. Le métal du groupe VIB utilisé est de préférence choisi parmi le tungstène et le molybdène et le métal du groupe VIII est de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt. Les catalyseurs d'hydrocraquage
30 sont de préférence préparés selon la méthode de préparation décrite dans la demande de brevet japonaise n° 2289 419 (IKC) ou EP 0 384 186.

Des exemples de ce type de catalyseurs sont décrits dans les brevets JP 2966 985, JP 2908 959, JP 01 049399 et JP 61 028717, US 4 446 008, US 4 622,127, US 6 342 152, EP 0 537 500 et EP 0 622 118 .

- 5 De la même façon que pour la section d'HDM, on pourra prévoir plusieurs zones réactionnelles, permutable et/ou court-circuitables. On pourra ensuite déconnecter une ou plusieurs des zones réactionnelles pour remplacer ou régénérer le(s) catalyseur(s) qu'elles contiennent et les reconnecter avec la procédure décrite ultérieurement.

10

L'étape d'hydrodésulfuration (HDS)

- Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent au moins en partie hydrocraqué est optionnellement désulfurée dans une section d'hydrodésulfuration contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration à une
- 15 température comprise entre 300°C et 450°C, et de préférence entre 350°C et 420°C, à une pression totale comprise entre 5 à 30 MPa, de préférence entre 8 et 18 MPa, et à un rapport hydrogène sur hydrocarbures compris entre 200 Nm³/m³ et 2000 Nm³/m³, et de préférence entre 350 et 1000 Nm³/m³.

- 20 Pour promouvoir l'hydrodésulfuration et la réduction du Carbone Conradson, le catalyseur idéal doit avoir un fort pouvoir hydrogénant de façon à réaliser un raffinage profond des produits : désulfuration, désazotation, et éventuellement poursuite de la démétallation et l'abaissement de la teneur en asphaltènes.

- Le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend avantageusement une matrice et au
- 25 moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique.

- La matrice est avantageusement constituée par des composés, utilisés seuls ou en mélange, tels que l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles (choisies par exemple parmi les argiles naturelles telles que le kaolin ou la
- 30 bentonite), la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les aluminates. De préférence, la matrice contient de l'alumine, sous toutes ces formes

connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée la matrice est l'alumine gamma.

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

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration tel que décrit ci-dessus. Des exemples de catalyseurs d'HDS sont décrits dans les brevets US 6 589 908, US 4 818 743 et US 6 332 976.

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

Dans un catalyseur d'hydrodésulfuration préféré, la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 2% (de préférence 5%) et 40 % en poids, de préférence entre 3% (de préférence 7%) et 30 % en poids, et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25, de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 peut être inférieure à 15 % en poids, de préférence inférieure à 10 % poids. Les supports préférés sont l'alumine ou la silice-alumine contenant 5-95% SiO_2 , pris seuls ou en mélange avec une zéolite.

Le catalyseur d'hydrodésulfuration préféré comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange,

sur un oxyde réfractaire poreux comme support, ledit support étant généralement choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration particulièrement préférés sont les catalyseurs CoMo, NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs CoMo, NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formé par le phosphore, le bore et le silicium.

Avantageusement, la section d'HDS opère avec une succession de deux ou plusieurs catalyseurs d'HDS, dont l'activité augmente dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur ayant l'activité la plus faible reçoit la charge, et elle traverse les catalyseurs ayant une activité de plus en plus importante. Avantageusement, la section d'HDS opère avec une succession de deux ou plusieurs catalyseurs d'HDS, dont le diamètre moyen décroît dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur de diamètre moyen le plus élevé reçoit la charge, et elle traverse des catalyseurs de diamètre moyen de plus en plus réduit.

De la même façon que pour les sections d'HDM et d'HCK, on pourra prévoir plusieurs zones réactionnelles, permutables et/ou court-circuitables dans la section d'HDS. On pourra ensuite déconnecter une ou plusieurs des zones réactionnelles pour remplacer ou régénérer le(s) catalyseur(s) qu'elles contiennent et les reconnecter avec la procédure décrite ultérieurement.

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

Très avantageusement, les sections d'HDM et d'HDS opèrent en présence d'un système catalytique particulier (appelé ici "grading") décrit dans la demande EP2255873 qui comprend au moins deux catalyseurs, l'un pour l'HDM et l'autre pour l'HDS, l'étape d'HCK étant mise en œuvre entre les étapes d'HDM et d'HDS conformément au procédé selon l'invention,

- lesdits catalyseurs comprenant au moins un support constitué d'un oxyde réfractaire poreux, de préférence l'alumine, au moins un métal du groupe VIB,

de préférence, le molybdène, et au moins deux métaux du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, dont l'un est le promoteur majoritaire appelé VIII-1 et le ou les autres sont appelés co-promoteur VIII-i avec i compris entre 2 et 5, et de préférence égal à 2 et dans ces catalyseurs, les éléments du groupe VIII étant présents dans les proportions définies par le rapport atomique $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$ compris entre 0,5 et 0,85, de préférence entre 0,55 et 0,85, de manière très préférée entre 0,6 et 0,85, et de manière encore plus préférée entre 0,65 et 0,85.

- le(s) catalyseur(s) d'hydrodémétallation ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB comprise entre 2 et 9% poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII est comprise entre 0,3 et 2% poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur,
- le(s) catalyseur(s) d'hydrodésulfuration ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB strictement supérieure à 9 et inférieure à 17% poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII est strictement supérieure à 2 et inférieure à 5% poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur.

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

Le support de ce système catalytique est constitué d'un oxyde réfractaire poreux est avantageusement constitué par des composés, utilisés seuls ou en mélange, tels que l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles (choisies par exemple parmi les argiles naturelles telles que le kaolin ou la bentonite), la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les aluminates. De préférence, la matrice contient de l'alumine, sous toutes ces formes connues de

l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée la matrice est l'alumine gamma.

De préférence, lesdits catalyseurs d'HDM et d'HDS comprennent également avantageusement, au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi
5 dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium.

Selon un mode de réalisation avantageux, ledit système catalytique est utilisé sur le ou les premier(s) réacteur(s) permutables d'entrée de la section HDM et sur le ou les premier(s) réacteur(s) ou lits catalytique(s) d'entrée de la section HDS, lesdites
10 sections d'HDM et d'HDS étant séparées par la section d'HCK, conformément au procédé selon l'invention.

L'étape de fractionnement

Le produit issu de la section d'HDS est envoyé dans une zone de fractionnement.

15 Selon une variante, l'étape de fractionnement comprend une séparation flash permettant d'obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde. Selon une autre variante, l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation atmosphérique permettant d'obtenir un distillat atmosphérique et un résidu atmosphérique.

20 Selon une autre variante, l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation sous vide du résidu atmosphérique ou de la fraction lourde issue de la séparation flash permettant d'obtenir un distillat sous vide et un résidu sous vide.

De préférence, l'étape de fractionnement comprend une séparation flash, suivie d'une distillation atmosphérique et d'une distillation sous vide.

25

La séparation flash permet de fractionner l'effluent au moins en partie hydrocraqué et optionnellement au moins en partie hydrodésulfuré en une fraction légère et une fraction lourde, complémentaire. La fraction légère représentant 20% poids à 40% poids de l'effluent est conservée et constitue un premier produit partiellement raffiné
30 aisément transportable vers une raffinerie existante. La fraction lourde complémentaire (soit 60 à 80% poids) peut être soumise directement au désasphaltage ou, de préférence, être soumise à un fractionnement supplémentaire.

De préférence, la fraction lourde est ensuite soumise à une distillation atmosphérique, suivi d'une distillation sous vide.

5 A partir de la distillation atmosphérique, on récupère au moins un distillat atmosphérique et un résidu atmosphérique. Une partie du résidu atmosphérique peut être avantageusement recyclée à l'entrée d'au moins une des section HDM et/ou HCK et/ou HDS optionnelle, de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s), par exemple le premier réacteur permutable en fonctionnement de la section d'HDM afin
10 d'augmenter la conversion en produits légers distillant typiquement en dessous de 400°C.

De préférence, au moins une partie et préférentiellement la totalité du résidu atmosphérique issu de la zone de distillation atmosphérique est envoyée dans une
15 zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère au moins un distillat sous vide et un résidu sous vide ayant un point d'ébullition supérieur à 500°C, voire supérieur à 550°C, voire supérieur à 600°C. Une partie du distillat sous vide peut être recyclée de la même façon que précédemment.

Une partie du résidu sous vide peut également être recyclée à l'entrée d'au moins
20 une des zones réactionnelles du procédé (HDM et/ou HCK et/ou HDS), de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s). D'une manière plus préférée, au moins une partie et de préférence la totalité du résidu sous vide est envoyée au désasphaltage.

25 Ainsi dans une des mises en œuvre possibles, au moins une partie du distillat atmosphérique et/ou du résidu atmosphérique est recyclée vers la section d'HDM et/ou vers la section d'HCK et/ou vers la section optionnelle d'HDS, généralement à l'entrée d'au moins une des zones réactionnelles du procédé (HDM et/ou HCK et/ou HDS optionnelle), de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle en
30 fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s).

Ces recyclages permettent d'augmenter de façon significative le rendement, et par leur effet diluant sur les asphaltènes, les métaux et l'azote, d'allonger la durée de vie des catalyseurs.

- 5 La valorisation des différentes fractions légères issues de l'étape de fractionnement n'est pas l'objet de la présente invention et ces méthodes sont bien connues de l'Homme du métier. D'une manière générale, le naphta peut subir un hydrotraitement dans une unité dédiée, ou encore être envoyé à une unité d'hydrocraquage où il est amené aux caractéristiques d'une charge acceptable au reformage catalytique et/ou
- 10 à l'isomérisation. Le kérosène et le gazole produit peuvent subir un hydrotraitement suivi d'un éventuel hydrocraquage pour être amené aux spécifications (teneur en soufre, point de fumée, cétane, teneur en aromatiques, etc...). La fraction gazole sous vide (ou Vacuum Gas Oil (VGO) selon le terme anglo-saxon) qui correspond au distillat sous vide peut être envoyée à une section de craquage catalytique ou
- 15 d'hydrocraquage ou être utilisée pour la fabrication de bases huiles.
- Les différentes fractions peuvent aussi être remélangées pour constituer un pétrole brut synthétique avant de l'envoyer dans une raffinerie pour produire les produits finis aux spécifications.

20 L'étape de désasphaltage

- La fraction lourde issue de l'étape de fractionnement est ensuite dirigée vers une étape de désasphaltage. Cette fraction lourde soumise à l'étape de désasphaltage peut être au moins une partie de la fraction lourde obtenue par une séparation flash de l'effluent au moins en partie hydrocraqué et optionnellement au moins en partie
- 25 hydrodésulfuré, et/ou au moins une partie d'un résidu atmosphérique obtenu par distillation atmosphérique, et/ou au moins une partie d'un résidu sous vide obtenu par distillation sous vide. De préférence, la fraction lourde est un résidu sous vide.

- Ce désasphaltage permet ainsi d'obtenir une fraction lourde désasphaltée, aussi
- 30 appelé huile désasphaltée ou DAO (Deasphalted Oil selon le terme anglo-saxon), et une fraction riche en asphaltènes. Ce désasphaltage a comme objectif d'extraire pratiquement tous les asphaltènes et de réduire fortement la teneur en métaux dans

la DAO. Lors de ce désasphaltage, ces derniers éléments se retrouvent concentrés dans la fraction riche en asphaltènes. La fraction désasphaltée présente alors une teneur très réduite en asphaltènes et en métaux et est donc moins beaucoup moins réfractaire à l'hydroconversion lors de son recyclage dans le procédé. Ceci permet
5 d'augmenter considérablement la conversion des fractions lourdes contenues dans le pétrole brut (DSV et RSV) et donc d'augmenter le rendement et la qualité du brut synthétique préraffiné produit.

Ainsi, au moins une partie de la fraction lourde issue de la séparation flash et/ou au
10 moins une partie du résidu atmosphérique et/ou de préférence au moins une partie et préférentiellement la totalité du résidu sous vide RSV, est mise en contact avec un solvant dans une unité de désasphaltage, de manière à obtenir une fraction desasphaltée DAO présentant une teneur en asphaltènes (insolubles dans le normal-heptane selon la norme NF-T-60-115) inférieure à 3000 ppm poids, de
15 préférence inférieure à 1000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids. En dessous de cette teneur, la méthode décrite dans la norme NF mentionnée ci avant ne peut plus être utilisée, et il est recommandé d'utiliser par exemple la méthode décrite dans le brevet FR 2 854 163.

Le solvant de désasphaltage utilisé est généralement un solvant paraffinique, une
20 coupe essence et/ou un condensat contenant des paraffines, seul ou en mélange.

De préférence, le solvant utilisé lors de l'étape a) comprend au moins 50 % en poids de composés hydrocarbonés ayant entre 3 et 7 atomes de carbone, de manière plus préférée entre 5 et 7 atomes de carbone, de manière encore plus préférée 5 atomes de carbone. D'une manière encore plus préférée, le solvant comprend au moins 50
25 % en poids de composés paraffiniques choisi parmi le propane, le butane, le pentane, l'hexane et/ou l'heptane, de manière encore préférée choisi parmi le pentane, l'hexane et/ou l'heptane, et de manière particulièrement préférée le solvant comprend au moins 50 % en poids de pentane.

30 En fonction du solvant utilisé, le rendement en huile désasphaltée et la qualité de cette huile peuvent varier. D'une manière générale, le rendement en huile augmente

avec le poids moléculaire du solvant, mais, en contrepartie, les teneurs en impuretés (métaux, Carbone Conradson, soufre, azote...) augmentent également.

5 L'étape de désasphaltage est préférentiellement effectuée à une température comprise entre 40 et 300°C, à une pression comprise entre 2 MPa et 6 MPa et à un taux de solvant global supérieur à 2/1.

10 L'étape de désasphaltage peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier. Elle est généralement réalisée dans un mélangeur décanteur ou, de préférence, dans une colonne d'extraction.

Selon un mode de réalisation préféré, on introduit dans la colonne d'extraction un mélange comprenant la charge d'hydrocarbures et une première fraction de solvant, le rapport volumique entre la fraction de solvant et la charge d'hydrocarbures étant appelé taux de solvant injecté avec la charge. Cette étape a pour objet de bien
15 mélanger la charge avec le solvant entrant dans la colonne d'extraction. Dans la zone de décantation en fond d'extracteur, on peut introduire une seconde fraction de solvant, le rapport volumique entre la seconde fraction de solvant et la charge d'hydrocarbures étant appelé taux de solvant injecté en fond d'extracteur. Le volume de la charge d'hydrocarbures considérée dans la zone de décantation est
20 généralement celui introduit dans la colonne d'extraction. La somme des deux rapports volumiques entre chacune des fractions de solvant et la charge d'hydrocarbures est appelée taux de solvant global. La décantation de l'asphalte consiste au lavage à contre-courant de l'émulsion d'asphalte dans le mélange solvant + huile par du solvant pur. Elle est favorisée par une augmentation du taux
25 de solvant (il s'agit en fait de remplacer l'environnement solvant +huile par un environnement de solvant pur) et une diminution de la température.

Le taux de solvant global est, de préférence, supérieur à 2/1, de manière plus préférée supérieur à 4/1. Ce taux de solvant global se décompose en un taux de
30 solvant injecté avec la charge, de préférence compris entre 1/1 et 1,5/1 et, un taux de solvant injecté en fond d'extracteur, de préférence supérieur à 3/1, de manière plus préférée supérieur à 4/1.

Par ailleurs, selon un mode préféré, on établit un gradient de température entre la tête et le fond de la colonne permettant de créer un reflux interne, ce qui permet d'améliorer la séparation entre le milieu huileux et les résines. En effet, le mélange solvant+huile chauffé en tête d'extracteur permet de précipiter une fraction
5 comprenant des résines qui descendent dans l'extracteur. Le contre-courant ascendant du mélange permet de dissoudre à une température plus basse les fractions comprenant les résines qui sont les plus légères.

La température en tête d'extracteur est, de préférence comprise entre 40°C et
10 300°C, voire entre 50°C et 230°C. La température en fond d'extracteur est diminuée d'un gradient de 20°C à 30°C.

La pression régnant à l'intérieur de l'extracteur est généralement ajustée de manière à ce que tous les produits demeurent à l'état liquide et que le solvant ne passe pas son point critique. Cette pression est, de préférence comprise entre 2 MPa et 6 MPa.

15 Le désasphaltage permet ainsi d'obtenir une fraction désasphaltée et une fraction riche en asphaltènes.

Au moins une partie et de préférence la totalité de la fraction désasphaltée est recyclée à l'entrée d'une des zones réactionnelles du procédé, de préférence à
20 l'entrée de la première zone réactionnelle en fonctionnement pour ladite (ou lesdites) section(s).

Dans une forme préférée de l'invention, l'asphalte résiduel est valorisé. Ainsi, l'asphalte peut être envoyé dans une section d'oxyvapogazéification dans laquelle il
25 est transformé en un gaz contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ce mélange gazeux peut 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
30 converti en hydrogène et en dioxyde de carbone. L'hydrogène obtenu peut être employé dans les étapes d'HDM, d'HCK ou d'HDS du procédé selon l'invention. L'asphalte résiduel peut également être envoyé dans une section de cokéfaction ou encore dans une section d'hydroconversion utilisant un catalyseur dispersé dans un

réacteur à lit entraîné (réacteur "slurry" selon le terme anglo-saxon). L'asphalte résiduel peut aussi être utilisé comme combustible solide ou après fluxage comme combustible liquide.

- 5 Le fait de recycler la fraction désasphaltée dans le procédé d'hydroconversion permet d'obtenir un effluent d'hydroconversion ayant au moins 95 % de composant avec un point d'ébullition maximale de 525°C (fraction 525°C). L'effluent d'hydroconversion sans recyclage du DAO comprend habituellement une fraction 525 °C d'au plus 85 %.

10

La figure 1 illustre schématiquement un mode de réalisation du procédé selon l'invention. La charge (2) et l'hydrogène (1) alimentent la section d'hydroconversion (10) qui comprend la section d'hydrodémétallation, la section d'hydrocraquage et la section optionnelle d'hydrodésulfuration et qui sera décrite en détails dans la figure

- 15 2. L'effluent (48) de la section d'hydroconversion (10) est dirigé vers une étape de fractionnement (60) comprenant une séparation flash et une distillation atmosphérique par laquelle on récupère une fraction gazeuse (61), au moins une coupe distillat atmosphérique (62) (contenant une fraction essence, kérosène et/ou gazole) et un résidu atmosphérique (64). Le résidu atmosphérique (64) est dirigé
- 20 vers une distillation sous vide (66) par laquelle on récupère un distillat sous vide (68) et un résidu sous vide (70). Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique (64') et/ou distillat sous vide (68'), représentées par des flèches pointillées, peut être recyclée vers la section d'HDM et/ou vers la section d'HCK et/ou vers la section optionnelle d'HDS dans la section d'hydroconversion (10), généralement à l'entrée
- 25 d'au moins une des ses sections, de préférence à l'entrée de la première section en fonctionnement. Au moins une partie et de préférence la totalité du résidu sous vide (70) est envoyée dans une section de désasphaltage (72). Le désasphaltage permet de récupérer une fraction désasphaltée (74) et une fraction d'asphaltènes (76). Au moins une partie et de préférence la totalité de la fraction désasphaltée (74) est
- 30 recyclée dans la section d'hydroconversion (10). La fraction asphaltènes (76) peut être envoyée dans une section d'oxyvaporogazéification pour la production d'hydrogène ou être utilisée comme combustible (non représenté).

Modes de réalisation préférés

Chaque section d'HDM, d'HCK et/ou d'HDS peut comprendre une ou plusieurs zones réactionnelles, les zones réactionnelles pouvant être des réacteurs permutable (zones réactionnelles permutable), ou des zones réactionnelles court-circuitables qui présentent un ou plusieurs réacteurs court-circuitables non permutable ou un ou plusieurs lits catalytiques court-circuitables non permutable situés dans un même réacteur. Par définition, un réacteur ou lit catalytique court-circuitable peut être déconnecté de l'ensemble des autres réacteurs ou lits catalytiques, le catalyseur qu'il contient peut alors être régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré. Le réacteur ou lit catalytique court-circuitable est alors reconnecté dans sa position initiale. Au contraire, un réacteur permutable est reconnecté après remplacement du catalyseur de manière à être en aval de l'ensemble des autres réacteurs permutable.

- 15 Le procédé d'hydroconversion peut opérer selon l'une des alternatives suivantes :
- à la fois les sections d'HCK et d'HDS comprennent des réacteurs permutable.
 - toutes les sections comprennent des réacteurs permutable et des réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables.
 - la section d'HDM comprend les réacteurs permutable et également au moins un réacteur ou lit catalytique court-circuitable, les sections d'HCK et d'HDS sont constituées de réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables et au moins l'un desdits réacteurs et/ou lit catalytiques dans la section d'HCK et dans la section d'HDS n'est pas court-circuité.
 - la section d'HDM comprend uniquement les réacteurs permutable (de préférence 2) et les sections d'HCK et d'HDS comportent un seul réacteur ou lit catalytique non court-circuitable.

Pour des raisons de simplicité, les étapes de fractionnement, de désasphaltage et de recyclage de la fraction désasphaltée ne sont pas reprises dans la description des différents modes de réalisation, mais font partie des modes de réalisation décrits ci-dessous.

Dans un des modes de réalisation du procédé de l'invention, les sections d'HCK et d'HDS comprennent également des réacteurs permutables; en particulier toutes les sections sont constituées de réacteurs permutables. Ainsi, chaque section (la section d'HDM, d'HCK et d'HDS) comprend au moins deux réacteurs permutables, contenant chacun au moins un catalyseur, disposés en série pour être utilisés de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) telle que définies ci-après :

a) une étape, dans laquelle les réacteurs d'une section sont utilisés tous ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un d'entre eux,

b) une étape, durant laquelle au moins un des réacteurs est court-circuité et le catalyseur qu'il contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré et durant la quelle le ou les autres réacteurs permutables sont utilisé(s),

c) une étape, durant laquelle les réacteurs d'une section sont utilisés tous ensemble, le (les) réacteur(s) dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnecté(s) de manière à être en aval de l'ensemble des autres réacteurs permutables de la section, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un des réacteurs.

La définition du temps de désactivation et/ou de colmatage des sections d'HCK et d'HDS est identique à celle de la section d'HDM définie ci-dessus.

Dans un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, toutes les sections sont constituées de réacteurs permutables et de réacteurs ou lits court-circuitables. Ainsi, chaque section (la section d'HDM, d'HCK et d'HDS) comprend au moins deux réacteurs permutables, contenant chacun au moins un catalyseur, disposés en série pour être utilisés de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après, et un ou plusieurs réacteurs ou lits catalytiques qui peuvent être court-circuités séparément ou non suivant les étapes d) et e) définies ci-après. Le mode d'opération de chaque section du procédé d'hydroconversion de l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) une étape, dans laquelle les réacteurs permutables d'une section sont utilisés tous ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un d'entre eux,
- b) une étape, durant laquelle au moins un des réacteurs permutables est court-circuité et le catalyseur qu'il contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré et durant la quelle le ou les autres réacteurs permutables sont utilisé(s),
- c) une étape, durant laquelle les réacteurs permutables d'une section sont utilisés tous ensemble, le (les) réacteur(s) dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnecté(s) de manière à être en aval de l'ensemble des autres réacteurs permutables de la section, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un des réacteurs,
- d) une étape dans laquelle au moins un des réacteurs ou lits catalytiques de la section d'HDM et/ou de la section d'HCK et/ou de la section d'HDS peut être court-circuité au cours du cycle lorsque le catalyseur est désactivé et/ou colmaté et le catalyseur qu'il contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,
- e) une étape, durant laquelle les réacteurs ou lits catalytiques dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente sont reconnectés dans leurs positions initiales.

Selon un mode de réalisation très préféré de cette variante, la section d'HDM comprend 2 réacteurs permutables et également un réacteur d'HDM court-circuitable et les sections suivantes d'HCK et d'HDS sont composées d'un ou plusieurs réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables.

Dans une forme préférée de réalisation, on utilise une section de conditionnement particulière permettant la permutation en marche de ces zones réactionnelles permutables, c'est-à-dire sans arrêter le fonctionnement de l'unité. La section comprend tout d'abord un système qui fonctionne à pression modérée (de 1 MPa à 5 MPa mais de préférence de 1,5 MPa à 2,5 MPa) qui permet d'assurer les opérations

- suivantes sur la zone réactionnelle déconnectée : lavage, strippage, refroidissement, avant déchargement du catalyseur usé ; puis chauffage et sulfuration après chargement du catalyseur frais ou régénéré. Ensuite un autre système de pressurisation / dépressurisation et de robinets - vannes de technologie appropriée
- 5 permet effectivement de permuter ces zones réactionnelles sans arrêter l'unité, c'est-à-dire sans affecter le facteur opératoire, puisque toutes les opérations de lavage, strippage, déchargement du catalyseur usé, rechargement du catalyseur frais ou régénéré, chauffage, sulfuration se font sur la zone réactionnelle déconnectée.
- 10 Dans une forme avantageuse de réalisation, l'unité comprendra une section de conditionnement, non représentée sur la figure, munie des moyens de circulation, de chauffage, de refroidissement et de séparation adéquats fonctionnant indépendamment de la section réactionnelle, permettant au moyen de conduites et de vannes de réaliser les opérations de préparation du catalyseur frais ou régénéré
- 15 contenu dans la zone réactionnelle permutable et/ou la zone réactionnelle court-circuitée juste avant d'être connectée, unité en marche, à savoir : préchauffage de la zone en cours de permutation ou court-circuitée, sulfuration du catalyseur qu'il contient, mise aux conditions de pression et de température requises. Quand l'opération de permutation ou de court-circuitage de cette zone réactionnelle a été
- 20 réalisée au moyen du jeu de vannes appropriées, cette même section permettra également de réaliser les opérations de conditionnement du catalyseur usé contenu dans la zone réactionnelle juste après déconnexion de la section réactionnelle, à savoir : lavage et stripage du catalyseur usé aux conditions requises, puis refroidissement avant de procéder aux opérations de déchargement de ce catalyseur
- 25 usé, puis de remplacement par du catalyseur frais ou régénéré.

La figure 2 explique, à titre illustratif, la section d'hydroconversion (10) comprenant les étapes d'HDM, D'HCK et d'HDS utilisant des zones réactionnelles permutable

30 les 3 sections (la section HDM, la section HCK et la section HDS), chaque section étant elle-même composée de 5 zones réactionnelles. Comme mentionné précédemment, les zones réactionnelles permutable sont composées de deux

réacteurs permutables et les zones réactionnelles court-circuitables peuvent être composées d'un ou plusieurs réacteurs différents ou d'un ou plusieurs lits catalytiques différents situés dans un même réacteur.

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

Dans la figure 2, les vannes qui permettent d'isoler, de court-circuiter ou de permuter les différentes zones réactionnelles, ainsi que les arrivées des recycles internes ou externes, ne sont également pas représentées afin de ne pas surcharger la figure. De la même façon, la section de conditionnement des catalyseurs, munie des moyens de circulation, de chauffage, de refroidissement et de séparation adéquats fonctionnant indépendamment des zones réactionnelles, permettant au moyen de conduites et de vannes de réaliser les opérations de préparation du catalyseur frais ou régénéré contenu dans la zone réactionnelle court-circuitée juste avant d'être connectée, unité en marche, n'est également pas représentée. Les lignes permettant de recycler des coupes pétrolières ou d'injecter des coupes pétrolières externes en amont d'une ou plusieurs zones réactionnelles ne sont également pas représentées.

Dans une configuration de départ, la charge arrive dans la section d'HDM par la conduite 2, où elle est mélangée à l'hydrogène qui provient de la conduite 1. Ce mélange entre dans la zone réactionnelle M1 et l'effluent ressort de cette zone réactionnelle par la conduite 3, qui permet de la véhiculer vers la zone réactionnelle M2. De la zone réactionnelle M2, les hydrocarbures et l'hydrogène passent par la conduite 4 dans la zone réactionnelle M3, ensuite par la conduite 5 dans la zone réactionnelle M4 et par la conduite 6 dans la zone réactionnelle M5. Le mélange sort ensuite de cette zone réactionnelle M5 par la conduite 7. Au moins une partie (et en général la totalité) de cet effluent est envoyée par la conduite 8 vers la section d'HCK, l'éventuel effluent résiduel étant évacué par la conduite 9.

Toujours dans cette configuration, le mélange réactionnel entre dans la section d'HCK par la conduite 22, alimentant la zone réactionnelle K1. L'effluent de cette

zone réactionnelle K1 passe par la conduite 23 dans la zone réactionnelle K2. De la zone réactionnelle K2, le mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène passe par la conduite 24 dans la zone réactionnelle K3, ensuite par la conduite 25 dans la zone réactionnelle K4 et par la conduite 26 dans la zone réactionnelle K5. Le mélange sort ensuite de cette zone réactionnelle K5 par la conduite 27. Au moins une partie (et en général la totalité) de cet effluent est envoyée par la conduite 28 dans la section d'HDS, l'éventuel effluent résiduel étant évacué par la conduite 29.

Ensuite, le mélange réactionnel entre dans la section d'HDS par la conduite 42 qui alimente la zone réactionnelle S1. L'effluent de cette zone réactionnelle S1 passe par la conduite 43 dans la zone réactionnelle S2. De la zone réactionnelle S2, le mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène passe par la conduite 44 dans la zone réactionnelle S3, ensuite par la conduite 45 dans la zone réactionnelle S4 et par la conduite 46 dans la zone réactionnelle S5. Le mélange sort ensuite de cette zone réactionnelle S5 par la conduite 47. Le pétrole brut synthétique est récupéré via la conduite 48.

Dans le mode de réalisation de la figure 2, utilisant 2 zones réactionnelles permutables (M1,M2 ou K1,K2 ou S1,S2) et 3 zones réactionnelles court-circuitables (M3 à M5, ou K3 à K5, ou S3 à S5) dans chaque section (la section d'HDM, d'HCK et d'HDS), les deux zones réactionnelles permutables, contenant chacune au moins un catalyseur, sont disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après, et une ou plusieurs zones réactionnelles qui peuvent être court-circuitées séparément ou non suivant les étapes d) et e) définies ci-après. Pour la section d'HDM, le mode d'opération du procédé d'hydroconversion de l'invention présenté dans la figure 2 comprend les étapes suivantes :

- a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles M1 à M5 de la section d'HDM sont utilisées toutes ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles, pour lequel l'écoulement des fluides a été décrit ci-dessus comme étant la configuration de départ.

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

Pour les sections d'HCK et d'HDS, le mode d'opération des zones réactionnelles permutables et des zones réactionnelles court-circuitables est identique. La description est donc complètement analogue et ne sera donc pas répétée. On énumérera simplement les parties concernées et référencées de la figure 2 :

- 5 - section HCK : conduites pour la permutation: 31, 32, 33; conduites pour le court-circuitage : 34, 35, 36.
 - section HDS : conduites pour la permutation: 51, 52, 53; conduites pour le court-circuitage : 54, 55, 56.
 -
- 10 On comprend aisément d'après la description de la figure 2 le fonctionnement des zones réactionnelles permutables ou court-circuitables. La figure 2 a montré à titre illustratif un agencement particulier de ces zones dans les sections. Toutes les combinaisons sont possibles. Comme cela a été indiqué précédemment, le mode préféré comprend (ou consiste en) 2 zones réactionnelles permutables pour la
- 15 section HDM, 1 ou 2 zones réactionnelles court-circuitables pour la section HCK et 1 ou 2 zones réactionnelles court-circuitables pour la section HDS optionnelle.

20

25

30

Exemple

On traite un brut étêté Arabian Heavy 157°C+ contenant 5.0% pds d'asphaltènes et 84 ppm poids de métaux dans une section d'hydroconversion comportant une section d'HDM, d'HCK et d'HDS. Les conditions opératoires sont une pression totale de 140 bar (14 MPa), une VVH total de 0.3 h⁻¹ et un rapport hydrogène/charge de 500 Nm³/m³ dans les trois sections. L'HDM est effectué avec un catalyseur CoMoNiP à 380°C; l'HCK est effectué avec un catalyseur CoMo sur un support de 65% pds de zéolithe Y contenant du fer et 35 % pds d'alumine à 400°C, l'HDS est effectué avec un catalyseur CoMoNiP à 350°C.

L'effluent hydrodémétallisé, puis hydrocraquée, puis hydrodésulfuré est ensuite soumis à une séparation flash pour enlever la fraction gazeuse (61) contenant du H₂S, du NH₃ et les gaz C1 à C4, puis dirigé vers une distillation atmosphérique par laquelle on récupère des coupes distillats atmosphériques (62) (C5-157°C (essence), 157-239°C (kérosène), 239-343°C (gazole)) et un résidu atmosphérique (64). Le résidu atmosphérique est dirigé vers une distillation sous vide par laquelle on récupère un distillat sous vide (68) et un résidu sous vide (70).

Le résidu sous vide est ensuite soumis à une étape de désasphaltage au pentane C5 à 180°C et 4 MPa (40 bar) avec un taux de solvant global de 5/1. Le désasphaltage permet de récupérer une fraction d'asphaltènes et une fraction désasphaltée DAO, la dernière étant recyclée dans la section d'hydroconversion.

Le tableau 1 montre la composition de la charge étêtée ainsi que le rendement des différentes coupes en sortie de la section d'hydroconversion sans désasphaltage (non conforme à l'invention) et avec désasphaltage et recyclage de la DAO (conforme à l'invention).

Tableau 1 : Rendement sans et avec désasphaltage puis recyclage DAO

Rendement / Charge (% poids)	réf. fig. 1	Charge étêtée 157°C ⁺	Sortie section conversion sans désasphaltage (% poids) (non conforme à l'invention)	Sortie section conversion avec désasphaltage C5 et recycle DAO (%poids) (conforme à l'invention)
coupe gazeuse :	(61)			
H ₂ S			2,88	3,10
NH ₃			0,08	0,09
C1			0,24	0,25
C2			0,27	0,30
C3			0,69	0,80
C4			1,20	1,39
distillats atmosphériques :	(62)			
C5-157°C (essence)			11,91	13,78
157-239°C (kérosène)		12,23	20,58	23,81
239-343°C (gazole)		18,14	20,65	20,65
343-525°C (DSV)	(68)	27,93	19,84	33,06
525°C ⁺ (RSV)	(70)	41,70	23,26	0,00
343°C ⁺ (RA)	(64)	69,63	43,10	0,00
Dist Atmosph C5-343°C	(62)	30,37	53,14	58,24
Gaz			5,36	5,93
total Gaz + Liq		100,00	101,60	97,23
DAO	(74)	0,00	0,00	18,61
Asphalte	(76)	0,00	0,00	4,65
H ₂ consommé		0,00	1,60	1,88
Total Gaz + Liq + Asphalte		100,00	101,60	101,88

On observe que l'étape de désasphaltage du RSV puis recyclage de la DAO permet:

- d'augmenter le rendement en distillats atmosphériques (notamment coupes essence et kérosène),
- d'augmenter considérablement le rendement en DSV (33.06 % pds au lieu de 19.84 % pds), charge valorisable en craquage catalytique, hydrocraquage ou pour la fabrication de bases huiles,
- et surtout d'éliminer l'obtention de la coupe RSV difficilement valorisable, en la transformant par désasphaltage et recyclage essentiellement en DAO et une fraction asphaltène.

Les tableaux 2 et 3 montrent la qualité des produits obtenus sans désasphaltage et avec désasphaltage puis recyclage DAO.

Tableau 2 : Qualité des produits sans désasphaltage (non conforme à l'invention)

Coupe	C5- 157°C essence	157- 239°C kérosène	239- 343°C gazole	343- 525°C DSV	525+ RSV
Référence figure 1	(62)	(62)	(62)	(68)	(70)
Densité 15/4 (kg/L)	0,7513	0,8071	0,8303	0,8779	1,0036
Viscosité 40°C (cSt)		1,19	3,18	29,4	
Viscosité 100°C (cSt)					800
Soufre (% pds)	0,00858	0,0026	0,01549	0,3609	1,86
Azote (ppm)	0,8	1,4	2,1	403	1716
N2 basique (ppm)				74,3	1078
Nickel (ppm)					23,3
Vanadium (ppm)					39,9
Ni+V (ppm)					63,2
Carbone					
CONRADSON (%pds)				0,05	19,79
Asphaltène C7 (%pds)				0,01	6,7
Teneur en hydrogène (%pds)	14,07	13,6	13,7	13,33	10,7
DS D2887 point initial (°C)		129	213	321	474
DS D2887 5% (°C)		155	237	353	536
DS D2887 10% (°C)		162	245	363	553
DS D2887 20% (°C)		173	256	377	580
DS D2887 30% (°C)		182	265	393	601
DS D2887 40% (°C)		190	274	411	
DS D2887 50% (°C)		198	285	428	
DS D2887 60% (°C)		205	297	447	
DS D2887 70% (°C)		215	307	466	
DS D2887 80% (°C)		223	318	487	
DS D2887 90% (°C)		231	333	509	
DS D2887 95% (°C)		237	340	524	
DS D2887 point final (°C)			351	577	
DS D2887 DS des résidus : pt final (°C)					614
DS % distillé a PF (%pds)					35

Tableau 3 : Qualité des produits avec désasphaltage et recyclage de la DAO
(conforme à l'invention)

Coupe	C5- 157°C essence	157- 239°C kérosène	239- 343°C gazole	343- 525°C (DSV)	DAO C5	Asphalte
Référence figure 1	(62)	(62)	(62)	(68)	(74)	(76)
Densité 15/4 (kg/L)	0,7513	0,8071	0,8303	0,887	0,960	1,194
Viscosité 40°C (cSt)						
Viscosité 100°C (cSt)						
Soufre (% pds)	0,00858	0,0026	0,01549	0,32	1,15	4,70
Azote (ppm)	0,8	1,4	2,1	635	1500	2580
N2 basique (ppm)				158	340	
Nickel (ppm)						
Vanadium (ppm)						
Ni+V (ppm)					2,5	306
Carbone						
CONRADSON (%pds)				0,2	9	62,95
Asphaltène C7 (%pds)				0,02	0,15	32,9
Teneur en hydrogène (%pds)	14,07	13,6	13,7	13,1	11,6	7,1
DS D2887 point initial (°C)		129	213	320		
DS D2887 5% (°C)		155	237	355		
DS D2887 10% (°C)		162	245	367		
DS D2887 20% (°C)		173	256	383		
DS D2887 30% (°C)		182	265	400		
DS D2887 40% (°C)		190	274	419		
DS D2887 50% (°C)		198	285	438		
DS D2887 60% (°C)		205	297	456		
DS D2887 70% (°C)		215	307	461		
DS D2887 80% (°C)		223	318	482		
DS D2887 90% (°C)		231	333	512		
DS D2887 95% (°C)		237	340	526		
DS D2887 point final (°C)			351	580		
DS D2887 DS des résidus : pt final (°C)						
DS % distillé a PF (%pds)						

On observe dans le cas d'un désasphaltage et recyclage de la DAO que la qualité
5 des différentes coupes est maintenue malgré le recyclage de la DAO. La qualité de

la coupe DSV (ou VGO) est marginalement moins bonne (teneur en azote, Carbone Conradson et asphaltènes C7 légèrement plus élevées), mais reste une bonne charge pour un craquage catalytique et/ou un hydrocraquage.

5 Le fait de recycler la fraction désasphaltée dans le procédé d'hydroconversion permet d'obtenir un effluent d'hydroconversion ayant 97,23 % de composant avec un point d'ébullition maximale de 525 °C (fraction 525 °C) et donc d'augmenter la conversion par rapport à un procédé sans désasphaltage et recyclage du DAO permettant d'obtenir une fraction 525 °C de 78,34%.

10 Le procédé selon l'invention permet donc d'augmenter la conversion des fractions lourdes et le rendement des produits recherchés (naphta, distillat moyens et gazole sous vide notamment) avec une qualité comparable à celle obtenue sans étape de désasphaltage.

15

20

25

30

REVENDICATIONS

1. Procédé de préaffinage et d'hydroconversion en lit fixe d'une charge pétrole brut lourd d'hydrocarbures contenant au moins 0.5 % poids d'asphaltènes, et plus de 10 ppm poids de métaux pour la production d'un brut synthétique préaffiné, dans lequel
- 5 - on enlève les métaux de la charge dans une section d'hydrodémétallation comprenant au moins deux réacteurs permutables contenant chacun au moins un catalyseur d'hydrodémétallation, lesdits réacteurs étant disposés en série pour être utilisés de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes
- 10 b) et c) définies ci-après :
- a) une étape, dans laquelle les réacteurs sont utilisés tous ensemble pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un d'entre eux,
- 15 b) une étape durant laquelle au moins un des réacteurs est court-circuité et le catalyseur qu'il contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré et durant laquelle le ou les autres réacteurs permutables sont utilisé(s),
- 20 c) une étape durant laquelle les réacteurs sont utilisés tous ensemble, le (les) réacteur(s) permutable(s) dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnecté(s) de manière à être en aval de l'ensemble des autres réacteurs permutables, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'un des réacteurs permutables,
- 25 - puis on hydrocraque au moins une partie de l'effluent au moins en partie démétallisé dans une section d'hydrocraquage contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage,
- puis, éventuellement, on hydrodésulfure au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué dans une section d'hydrodésulfuration contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration,
- 30 - puis on fractionne au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué et optionnellement au moins en partie hydrodésulfuré pour obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,

- puis on désasphalte ladite fraction lourde telle qu'obtenue a l'étape de fractionnement par un solvant d'hydrocarbures permettant d'obtenir une fraction désasphaltée et une fraction riche en asphaltènes,
- puis on recycle au moins une partie de la fraction désasphaltée à l'étape d'hydrodémétallation et/ou à l'étape d'hydrocraquage et/ou l'étape d'hydrodésulfuration.

2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'étape de fractionnement comprend une séparation flash permettant d'obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde.

3. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation atmosphérique permettant d'obtenir un distillat atmosphérique et un résidu atmosphérique.

4. Procédé selon les revendications 2 et 3 dans lequel l'étape de fractionnement comprend en plus une distillation sous vide du résidu atmosphérique ou de la fraction lourde issue de la séparation flash permettant d'obtenir un distillat sous vide et un résidu sous vide.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite fraction lourde soumise à l'étape de désasphaltage est au moins une partie de la fraction lourde obtenue par une séparation flash de l'effluent au moins en partie hydrocraqué et optionnellement au moins en partie hydrodésulfuré, et/ou au moins une partie d'un résidu atmosphérique obtenu par distillation atmosphérique, et/ou au moins une partie d'un résidu sous vide obtenu par distillation sous vide.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie du résidu atmosphérique et/ou du distillat sous vide est recyclée vers la section d'hydrodémétallation et/ou vers la section d'hydrocraquage et/ou vers la section d'hydrodésulfuration.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solvant d'hydrocarbures dans le désasphaltage est choisi parmi un solvant paraffinique, une coupe d'essence et/ou un condensat contenant des paraffines, seul ou en mélange.

5 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solvant comprend au moins 50 % poids de composés paraffiniques choisi parmi le propane, le butane, le pentane, l'hexane et/ou l'heptane, de préférence le pentane.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de désasphaltage est effectuée à une température comprise entre 40 et 300°C, à une pression comprise entre 2 MPa et 6 MPa et à un taux de solvant global supérieur à 2/1.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'hydrodémétallation, l'hydrocraquage et l'hydrodésulfuration est effectué à une température comprise entre 300°C et 450°C, à la pression totale comprise entre 5 à 30 MPa et à un rapport hydrogène sur hydrocarbures compris entre 200 Nm³/m³ et 2000 Nm³/m³.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange, et un support comprenant 10 à 90% poids d'une zéolithe contenant du fer et 90 à 10% poids d'oxydes inorganiques.

25

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur d'hydrodémétallation et/ou ledit catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange, sur un oxyde réfractaire poreux comme support.

30

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les sections d'hydrodémétallation et d'hydrodésulfuration opèrent avec un système catalytique

comprenant au moins deux catalyseurs, l'un pour l'hydrodémétallation et l'autre pour l'hydrodésulfuration,

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

14. Procédé selon la revendication précédente dans lequel ledit système catalytique est utilisé sur le ou les premier(s) réacteur(s) permutables d'entrée de la section d'hydrodémétallation et sur le ou les premier(s) réacteur(s) ou lits catalytique(s) d'entrée de la section d'hydrodésulfuration, lesdites sections d'hydrodémétallation et d'hydrodésulfuration étant séparées par la section d'hydrocraquage.

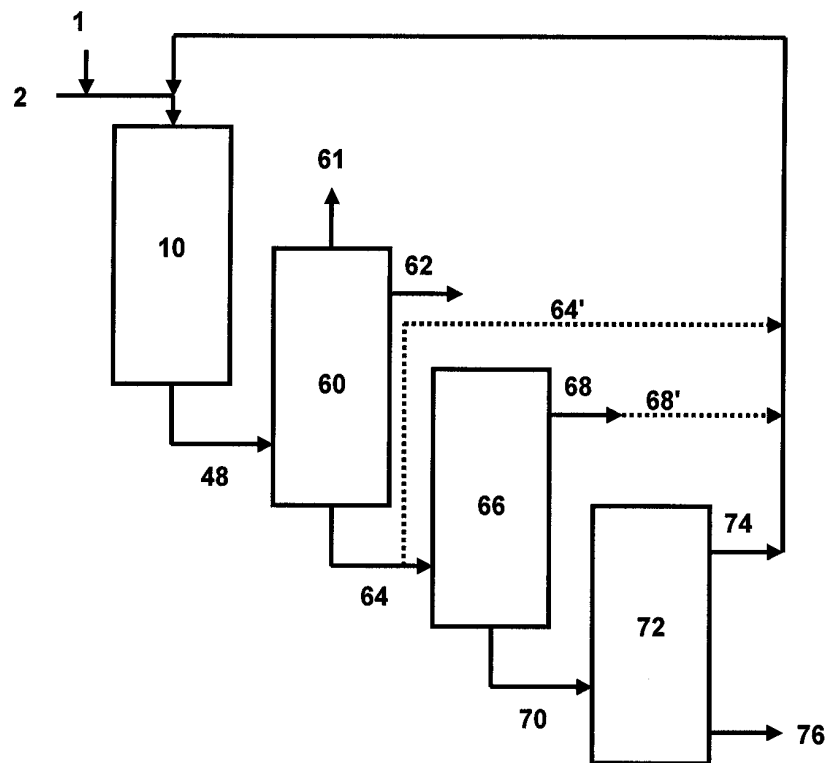
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le procédé opère selon l'une des alternatives suivantes:

- les sections d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration comprennent des réacteurs permutables.

- toutes les sections comprennent des réacteurs permutables et des réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables.
- la section d'hydrodémétallation comprend les réacteurs permutables et également au moins un réacteur ou lit catalytique court-circuitable, les sections d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration sont constituées de réacteurs ou lits catalytiques court-circuitables et au moins l'un desdits réacteurs et/ou lit catalytiques dans la section d'hydrocraquage et dans la section d'hydrodésulfuration n'est pas court-circuité.
- la section d'hydrodémétallation comprend uniquement les réacteurs permutables et les sections d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration comportent un seul réacteur ou lit catalytique non court-circuitable.

1/2

Figure 1





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 746570
FR 1100138

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 940 313 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 25 juin 2010 (2010-06-25) * revendications 1-3,8,17 * * page 18, ligne 24-30 * -----	1-15	C10G67/04 C10G45/08 C10G47/16 C10G21/14 B01J8/04
Y,D	EP 1 600 491 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 30 novembre 2005 (2005-11-30) * revendication 1; figure 1; exemple 1 * * page 4, ligne 38 - page 6, ligne 52 * * page 7, ligne 20-28 * -----	1-15	
Y	WO 02/48288 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; TROMEUR PASCAL [FR]; KRESSMANN STEPHANE) 20 juin 2002 (2002-06-20) * revendications 1,3,7,10,15,16,18,19 * * page 15, ligne 6-30 * * page 19, ligne 1-17 * -----	1-15	
Y	FR 2 784 687 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 21 avril 2000 (2000-04-21) * revendications 1,3,7,10,13,14; figures 1-3 * -----	1-15	
A	US 4 657 663 A (GARDNER LLOYD E [US] ET AL) 14 avril 1987 (1987-04-14) * revendication 1 * * colonne 3, ligne 9-30 * -----	13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	EP 0 450 997 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 9 octobre 1991 (1991-10-09) * revendication 1 * -----	1-15	C10G
A	FR 2 681 871 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 2 avril 1993 (1993-04-02) * revendications 1,3,10 * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 août 2011		Harf, Julien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1100138 FA 746570**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-08-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2940313	A1	25-06-2010	AU	2009248470 A1	08-07-2010
			CA	2688843 A1	18-06-2010
			CN	101824337 A	08-09-2010
			JP	2010159416 A	22-07-2010
			KR	20100071020 A	28-06-2010
			US	2010155293 A1	24-06-2010

EP 1600491	A1	30-11-2005	CN	1756831 A	05-04-2006
			JP	2004263117 A	24-09-2004
			WO	2004078889 A1	16-09-2004
			MX	PA05009298 A	21-03-2006

WO 0248288	A1	20-06-2002	AU	2686301 A	24-06-2002
			BR	0017384 A	02-03-2004
			CA	2432022 A1	20-06-2002
			CN	1484684 A	24-03-2004
			DE	60029645 T2	30-11-2006
			EP	1343857 A1	17-09-2003
			JP	4697571 B2	08-06-2011
			JP	2004519533 A	02-07-2004
			MX	PA03005072 A	24-05-2004
			NO	20032620 A	08-08-2003
			US	2004055934 A1	25-03-2004

FR 2784687	A1	21-04-2000	JP	2000119664 A	25-04-2000
			KR	20000029077 A	25-05-2000
			US	6306287 B1	23-10-2001

US 4657663	A	14-04-1987	AUCUN		

EP 0450997	A1	09-10-1991	DE	69100770 D1	27-01-1994
			FR	2660322 A1	04-10-1991
			JP	2984946 B2	29-11-1999
			JP	4224891 A	14-08-1992

FR 2681871	A1	02-04-1993	CA	2079196 A1	27-03-1993
			DE	4231718 A1	01-04-1993
			IT	1255518 B	09-11-1995
			JP	3316596 B2	19-08-2002
			JP	5202370 A	10-08-1993
