

**PROCÉDÉ AVEC SEPARATION DE TRAITEMENT
DE CHARGES PETROLIERES POUR LA PRODUCTION DE FIOULS
A BASSE TENEUR EN SOUFRE**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le raffinage et la conversion de fractions lourdes d'hydrocarbures contenant, entre autres, des impuretés soufrées. Elle concerne plus particulièrement un procédé de traitement de charges lourdes pétrolières pour la production
10 de fiouls et de bases de fiouls, notamment de fiouls de soute et de bases de fiouls de soute, à basse teneur en soufre.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Tandis que les réglementations sur les teneurs en soufre contenu dans les carburants à
15 usage terrestre, typiquement les essences et les diesels, devenaient très rigoureuses lors des dernières décennies, la réglementation sur la teneur en soufre dans les combustibles marins n'était jusqu'à présent que peu contraignante. En effet, les combustibles à usage marin actuellement sur le marché peuvent contenir jusqu'à 3,5% voire 4,5% en poids de soufre. Il en résulte que les navires sont devenus la principale source d'émission de dioxyde de
20 soufre (SO₂).

Afin de baisser ces émissions, l'Organisation Maritime Internationale (OMI) a soumis des recommandations en termes de spécifications concernant les combustibles marins (Annexe VI de la convention MARPOL). Ces recommandations sont déclinées dans la version 2012 de la norme ISO 8217. Les recommandations portent désormais sur les émissions de SO_x
25 par les combustibles maritimes. La teneur en soufre équivalente recommandée à l'horizon 2020 ou 2025 est inférieure ou égale à 0,5% en poids pour les navires opérant à l'extérieur des « Zones de Contrôle des Émissions de Soufre » (ZCES ou SECA, « Sulphur Emission Control Areas » selon la terminologie anglo-saxonne). A l'intérieur des ZCES, l'OMI prévoit une teneur en soufre équivalente inférieure ou égale à 0,1% en poids à l'horizon
30 2015.

Par ailleurs, une autre recommandation très contraignante porte sur la teneur en sédiments après vieillissement selon la norme ISO 10307-2 qui doit être inférieure ou égale à 0,1%.

La demanderesse s'est donné comme objectif de produire des fiouls et des bases de fiouls, notamment des fiouls de soute et des bases de fiouls de soute, respectant les
5 recommandations de la convention MARPOL en termes de teneur en soufre équivalente, et de préférence respectant également les recommandations sur la teneur en sédiments après vieillissement.

Les fiouls utilisés dans le transport maritime comprennent généralement des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des résidus atmosphériques et des résidus sous
10 vide issus de distillation directe ou issus de procédé de raffinage, notamment des procédés d'hydrotraitement et de conversion, ces coupes pouvant être utilisées seules ou en mélange. Un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé de conversion de charges lourdes pétrolières pour la production de fiouls et de bases de fiouls, notamment
15 fiouls de soute et de bases de fiouls de soute, à très basse teneur en soufre. Un autre objectif de la présente invention est de produire conjointement, au moyen du même procédé, des distillats atmosphériques (naphta, kérosène, diesel), des distillats sous vide et/ou des gaz légers (en C1 à C4). Les bases de type naphta et diesel peuvent être valorisées en raffinerie pour la production de carburants pour l'automobile et l'aviation, tels que par exemple des supercarburants, des carburants Jet et des gazoles.

20 Des procédés de raffinage et de conversion de charges lourdes pétrolières comprenant une première étape d'hydrotraitement en lit fixe puis une étape d'hydroconversion en lit bouillonnant ont été décrits dans les documents de brevets FR 2764300, CA 1238005, EP 1343857 et EP 0665282. EP 0665282, qui décrit un procédé d'hydrotraitement d'huiles lourdes, a pour objectif de prolonger la durée de vie des réacteurs. CA 1238005 décrit un
25 procédé de conversion d'une charge hydrocarbonée liquide lourde utilisant plusieurs réacteurs en série, dans lequel le taux de conversion est amélioré grâce à un recyclage particulier de la fraction lourde obtenue. Le procédé décrit dans FR 2764300 vise quant à lui à obtenir non pas des bases de fiouls, notamment des bases de fiouls de soute, mais des carburants (essence et diesel) ayant notamment une faible teneur en soufre. De plus, les
30 charges traitées dans ce procédé ne contiennent que peu ou pas d'asphaltènes. Enfin, le procédé divulgué dans EP 1343857 est décrit comme un procédé d'hydrotraitement

pouvant mettre en œuvre une section d'hydrodémétallation, pouvant être précédée d'une zone de garde de type réacteurs permutables, et une section d'hydrodésulfuration.

Aucun de ces documents ne décrit la production d'un fioul ou de bases de fioul à très basse teneur en soufre répondant aux nouvelles recommandations l'Organisation Maritime
5 Internationale, et à basse teneur en sédiments comme nécessité par la nouvelle version de la norme ISO 8217:2012.

Un des objectifs de la présente invention est d'adapter et d'améliorer les procédés de conversion décrits dans l'état de la technique pour la production de fiouls et de bases de fiouls notamment à basse teneur en soufre.

10

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Les travaux de recherche ont conduit la demanderesse à découvrir que, de façon surprenante, une amélioration des procédés existants en termes de production de bases de fiouls et en termes de qualité desdites bases de fiouls, notamment de teneur en soufre et de
15 teneur en sédiments, est possible par une combinaison de différentes étapes, enchaînées d'une façon spécifique.

L'invention a pour objet, en premier lieu, un procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée ayant une teneur en soufre d'au moins 0,5% en poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins
20 440°C, permettant d'obtenir au moins une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, comprenant les étapes successives suivantes :

- a) une étape d'hydrotraitement en lit fixe, dans laquelle la charge hydrocarbonée et de l'hydrogène sont mis en contact sur au moins un catalyseur d'hydrotraitement,
- 25 b) une étape de séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement en au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,
- c) une étape d'hydroconversion d'au moins une partie de la fraction lourde de l'effluent issu de l'étape (b) dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant, et

d) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape (c) pour obtenir au moins une fraction gazeuse et au moins ladite fraction hydrocarbonée liquide.

L'invention a également pour objet le fioul utilisable dans le transport maritime, obtenu à partir d'un tel procédé, ayant une teneur en soufre inférieure ou égale 0,5% en poids, de
5 préférence inférieure ou égale 0,1% en poids.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1** représente un mode de réalisation du procédé selon l'invention avec séparation intermédiaire de l'effluent entre la section en lit fixe et la section en lit bouillonnant, avec
10 décompression de la fraction lourde.

La **figure 2** représente en plus grand, pour plus de lisibilité, les zones de garde de la section d'hydrotraitement de la **figure 1**.

La **figure 3** représente un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention avec séparation intermédiaire de l'effluent entre la section en lit fixe et la section en lit
15 bouillonnant, sans décompression de la fraction lourde.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

20 Le procédé selon l'invention comprend donc une première étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe, puis une étape (b) de séparation de l'effluent hydrocarboné en une fraction légère et une fraction lourde, suivie d'une étape (c) d'hydroconversion en lit bouillonnant de ladite fraction lourde, et enfin d'une étape (d) de séparation.

L'objectif de l'hydrotraitement est à la fois de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement
25 la teneur en métaux, soufre et autres impuretés, tout en améliorant le rapport hydrogène sur carbone (H/C) et tout en transformant la charge hydrocarbonée plus ou moins partiellement en coupes plus légères. L'effluent obtenu dans l'étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe est ensuite soumis à une étape de séparation permettant d'obtenir différentes fractions. Cette

séparation permet d'enlever de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement les fractions les plus légères qui ne nécessitent pas de traitement supplémentaire, ou un traitement modéré, des fractions les plus lourdes. Celles-ci sont envoyées à l'étape (c) d'hydroconversion en lit bouillonnant qui permet de convertir partiellement l'effluent hydrocarboné obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement afin de produire un effluent qui pourra avantageusement être utilisé totalement ou en partie comme fioul ou comme base de fioul, notamment comme fioul de soute ou comme base de fioul de soute.

Un des intérêts de l'enchaînement d'un hydrotraitement en lit fixe, puis d'une hydroconversion en lit bouillonnant réside dans le fait que la charge du réacteur d'hydroconversion en lit bouillonnant est déjà au moins partiellement hydrotraitée. De cette façon, il est possible d'obtenir à conversion équivalente des effluents hydrocarbonés de meilleure qualité, en particulier avec des teneurs en soufre plus faibles. De plus, la consommation en catalyseur dans le réacteur d'hydroconversion en lit bouillonnant est fortement réduite par rapport à un procédé sans hydrotraitement en lit fixe préalable.

D'autre part, le procédé selon l'invention se caractérise par le fait qu'il comprend une étape (b) de séparation intermédiaire entre l'étape (a) d'hydrotraitement et l'étape (c) d'hydroconversion. Cette étape de séparation permet avantageusement de minimiser la fraction à traiter dans le lit bouillonnant. De cette façon, la capacité de l'unité d'hydroconversion en lit bouillonnant peut être moins importante. De même, on évite le sur-craquage des fractions légères et donc une perte de rendement en fractions de type carburants.

Le procédé selon l'invention permet de façon avantageuse de produire des fractions légères, des fiouls et des bases de fiouls, notamment à usage maritime, à basse teneur en soufre, avec un rendement et une efficacité énergétique élevés, à partir d'une charge hydrocarbonée lourde soufrée.

La charge hydrocarbonée

La charge hydrocarbonée traitée dans le procédé selon l'invention peut être qualifiée de charge lourde. Elle a une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une température finale d'ébullition d'au moins 440°C. De préférence, sa température initiale d'ébullition est d'au moins 350°C, préférentiellement d'au moins 375°C, et sa température

finale d'ébullition est d'au moins 450°C, préférentiellement d'au moins 460°C, plus préférentiellement d'au moins 500°C, et encore plus préférentiellement d'au moins 600°C.

La charge hydrocarbonée peut être choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, les huiles
5 désasphaltées, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, des huiles de roche mère ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange. Dans la présente invention, les charges que l'on traite sont de préférence des
10 résidus atmosphériques ou des résidus sous vide, ou des mélanges de ces résidus.

En outre, la charge hydrocarbonée traitée dans le procédé selon l'invention est soufrée. Sa teneur en soufre est d'au moins 0,5% en poids, préférentiellement d'au moins 1% en poids, plus préférentiellement d'au moins 4% en poids, encore plus préférentiellement d'au moins 5% en poids.

15 En outre, la charge hydrocarbonée traitée dans le procédé selon l'invention peut contenir des asphaltènes. Sa teneur en asphaltènes peut être d'au moins 2% en poids. Par « asphaltène », on entend dans la présente description des composés hydrocarbonés lourds insolubles dans le n-heptane (on parle également d'asphaltènes C7) mais solubles dans le toluène. La quantification des asphaltènes fait généralement appel à des analyses
20 normalisées telles que définies par exemple dans les normes AFNOR T 60-115 (France) ou ASTM893-69 (Etats-Unis).

La teneur en métaux nickel et vanadium (Ni+V) de la charge est préférentiellement supérieure à 110 ppm, et plus préférentiellement supérieure à 150 ppm poids.

Ces charges peuvent avantageusement être utilisées telles quelles. Alternativement, elles
25 peuvent être diluées par une co-charge. Cette co-charge peut être une fraction hydrocarbonée ou un mélange de fractions hydrocarbonées plus légères, pouvant être de préférence choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide (FCC ou « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile de coupe légère (LCO ou « light cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne),
30 une huile de coupe lourde (HCO ou « heavy cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une huile décantée, un résidu de FCC, une fraction gazole, notamment une

fraction obtenue par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide, ou encore pouvant venir d'un autre procédé de raffinage. La co-charge peut aussi avantageusement être un ou plusieurs coupes issues du procédé de liquéfaction du charbon ou de la biomasse, des extraits aromatiques, ou toutes autres coupes hydrocarbonées ou encore des charges non pétrolières comme de l'huile de pyrolyse. La charge hydrocarbonée lourde selon l'invention peut représenter au moins 50%, préférentiellement 70%, plus préférentiellement au moins 80%, et encore plus préférentiellement au moins 90% en poids de la charge hydrocarbonée totale traitée par le procédé selon l'invention.

10

Etape (a) d'hydrotraitement

Ladite charge hydrocarbonée est soumise selon le procédé de la présente invention à une étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe dans laquelle la charge et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrotraitement.

On entend par hydrotraitement, couramment appelé HDT, les traitements catalytiques avec apport d'hydrogène permettant de raffiner, c'est-à-dire de réduire sensiblement la teneur en métaux, soufre et autres impuretés, les charges hydrocarbonées, tout en améliorant le rapport hydrogène sur carbone de la charge et en transformant la charge plus ou moins partiellement en coupes plus légères. L'hydrotraitement comprend notamment des réactions d'hydrodésulfuration (couramment appelé HDS), des réactions d'hydrodésazotation (couramment appelé HDN) et des réactions d'hydrodémétallation (couramment appelé HDM), accompagnées de réactions d'hydrogénation, d'hydrodéoxygénation, d'hydrodéaromatisation, d'hydroisomérisation, d'hydrodéalkylation, d'hydrocraquage, d'hydrodéasphaltage et de la réduction du carbone Conradson.

Selon une variante préférée, l'étape (a) d'hydrotraitement comprend une première étape (a1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes et une deuxième étape (a2) subséquente d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en lits fixes. Au cours de ladite première étape (a1) d'hydrodémétallation, la charge et de l'hydrogène sont mis en contact sur un catalyseur d'hydrodémétallation, dans des

conditions d'hydrodémétallation, puis au cours de ladite deuxième étape (a2) d'hydrodésulfuration, l'effluent de la première étape (a1) d'hydrodémétallation est mis en contact avec un catalyseur d'hydrodésulfuration, dans des conditions d'hydrodésulfuration. Ce procédé, connu sous le nom de HYVAHL-FTM, est par exemple décrit dans le brevet
5 US 5417846.

L'homme du métier comprend aisément que, dans l'étape d'hydrodémétallation, on effectue des réactions d'hydrodémétallation mais parallèlement aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement et notamment d'hydrodésulfuration. De même, dans l'étape d'hydrodésulfuration, on effectue des réactions d'hydrodésulfuration mais parallèlement
10 aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement et notamment d'hydrodémétallation. L'homme du métier comprend que l'étape d'hydrodémétallation commence là où commence l'étape d'hydrotraitement, soit là où la concentration en métaux est maximale. L'homme du métier comprend que l'étape d'hydrodésulfuration se termine là où se termine l'étape d'hydrotraitement, soit là où l'élimination du soufre est la plus difficile. Entre l'étape
15 d'hydrodémétallation et l'étape d'hydrodésulfuration, l'homme du métier définit parfois une zone de transition dans laquelle se produisent tous les types de réaction d'hydrotraitement.

L'étape (a) d'hydrotraitement selon l'invention est mise en œuvre dans des conditions d'hydrotraitement. Elle peut avantageusement être mise en œuvre à une température
20 comprise entre 300°C et 500°C, de préférence entre 350°C et 420°C et sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 35 MPa, de préférence entre 11 MPa et 20 MPa. La température est habituellement ajustée en fonction du niveau souhaité d'hydrotraitement et de la durée du traitement visée. Le plus souvent, la vitesse spatiale de la charge hydrocarbonée, couramment appelée VVH, qui se définit comme étant le débit
25 volumétrique de la charge divisé par le volume total de catalyseur, peut être comprise dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹, préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 2 h⁻¹, plus préférentiellement de 0,1 h⁻¹ à 0,45 h⁻¹, et encore plus préférentiellement entre 0,1 h⁻¹ et 0,2 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge peut être comprise entre 100 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide, préférentiellement
30 entre 200 Nm³/m³ et 2000 Nm³/m³, et plus préférentiellement entre 300 Nm³/m³ et 1500 Nm³/m³. L'étape (a) d'hydrotraitement peut être effectuée industriellement dans un ou plusieurs réacteurs à courant descendant de liquide.

- Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés sont de préférence des catalyseurs connus. Il peut s'agir de catalyseurs granulaires comprenant, sur un support, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante. Ces catalyseurs peuvent avantageusement être des catalyseurs comprenant au moins un métal du groupe VIII, choisi généralement dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène et/ou du tungstène. On peut employer par exemple un catalyseur comprenant de 0,5% à 10% en poids de nickel, de préférence de 1% à 5% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO), et de 1% à 30% en poids de molybdène, de préférence de 5% à 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) sur un support minéral. Ce support peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Avantageusement, ce support peut renfermer d'autres composés dopants, notamment des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids. L'alumine utilisée peut être une alumine γ (gamma) ou η (êta). Ce catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII peut être de 5% à 40% en poids et en général de 7% à 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 en général compris entre 20 et 1, et le plus souvent entre 10 et 2.
- 25 Dans le cas d'une étape d'hydrotraitement incluant une étape d'hydrodémétallation (HDM) puis une étape d'hydrodésulfuration (HDS), on utilise de préférence des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque étape.

- Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'HDM sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 et US 5089463. On utilise de préférence des catalyseurs d'HDM dans les réacteurs permutables.

Des catalyseurs utilisables dans l'étape d'HDS sont par exemple indiqués dans les documents de brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976.

On peut également utiliser un catalyseur mixte, actif en HDM et en HDS, à la fois pour la
5 section HDM et pour la section HDS tel que décrit dans le document de brevet FR 2940143.

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 in-situ ou ex-situ.

10 Selon un mode de réalisation préférée de la présente invention, l'étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe utilise un système de réacteurs permutables, également appelés zones de garde, en amont des réacteurs principaux d'hydrotraitement. Plus particulièrement, l'étape (a) d'hydrotraitement peut être mise en œuvre dans une ou plusieurs zones d'hydrotraitement en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde
15 d'hydrotraitement également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes a'') et a''') définies ci-après :

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

20 a'') une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et durant laquelle le ou les autres zone(s) de garde sont utilisée(s), et

a''') une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape
25 précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde.

De préférence, après la régénération et/ou le remplacement du catalyseur d'un réacteur, ce réacteur est reconnecté en aval du réacteur en marche.

Le système des réacteurs permutables est connu des brevets FR 2681871, FR 2784687 et
30 EP 1343857. La fonction des réacteurs permutables est de protéger les réacteurs principaux

d'hydrotraitement en aval en évitant le colmatage et/ou la désactivation. En effet, un problème rencontré lors de l'utilisation de lits fixes est le colmatage qui se produit à cause des asphaltènes et sédiments contenus dans la charge. Un autre problème est la désactivation du catalyseur en raison de l'important dépôt de métaux qui se produit lors des réactions d'hydrotraitement. Les réacteurs permutables sont ainsi utilisés pour augmenter le cycle d'opération de l'unité d'hydrotraitement en permettant le remplacement du catalyseur désactivé et/ou colmaté uniquement dans les réacteurs permutables fonctionnant de manière cyclique sans arrêter l'unité entière pendant un certain temps.

Le temps de désactivation et/ou de colmatage varie en fonction de la charge, des conditions opératoires de l'étape d'hydrotraitement et du ou des catalyseurs utilisés. Il s'exprime d'une manière générale par une chute de la performance catalytique qui peut être constatée par 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'une activité du catalyseur ou, dans le cas spécifique d'un colmatage, par une augmentation significative de la perte de charge. La perte de charge ΔP , exprimant un degré de colmatage, peut être mesurée en permanence durant tout le cycle sur chacune des zones et peut se définir par une augmentation de pression résultant du passage partiellement bloqué de l'écoulement au travers de la zone. De même, la température peut être mesurée en permanence durant tout le cycle sur chacune des deux zones.

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 des catalyseurs choisis, et à partir de laquelle il faut procéder à la déconnection de la zone de garde. 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. Dans le cas d'un procédé d'hydrotraitement de fractions lourdes, la valeur limite de la perte de charge se situe généralement entre 0,3 MPa et 1 MPa (3 et 10 bars), de préférence entre 0,5 MPa et 0,8 MPa (5 et 8 bars). La valeur limite de la température se situe généralement entre 400°C et 430°C, la température correspondant à la température moyenne mesurée du lit catalytique.

Les conditions opératoires des réacteurs permutables sont généralement identiques à celles des réacteurs d'hydrotraitement principaux. La valeur de la vitesse spatiale VVH de

chaque réacteur permutable en fonctionnement est préférentiellement comprise entre $0,2 \text{ h}^{-1}$ et 4 h^{-1} , plus préférentiellement entre 1 h^{-1} à 2 h^{-1} . La valeur de vitesse spatiale VVH globale des réacteurs permutable et celle de chaque réacteur est choisie de manière à réaliser le maximum d'hydrodémétallation tout en contrôlant la température de réaction et
5 limiter ainsi l'exothermicité.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise une section de conditionnement du catalyseur permettant la permutation de ces zones de garde en marche, c'est-à-dire sans arrêter le fonctionnement de l'unité. La section de conditionnement du catalyseur peut comprendre les éléments suivants :

10 - un système qui fonctionne à pression modérée, préférentiellement entre 1 MPa et 5 MPa (10 et 50 bars), et de préférence entre 1,2 MPa et 2,5 MPa (15 à 25 bars), qui permet d'assurer les opérations de lavage, stripage et refroidissement sur le réacteur de garde déconnecté avant déchargement du catalyseur usé, puis chauffage et sulfuration après chargement du catalyseur frais ;

15 - un autre système de pressurisation/dépressurisation et de robinets-vannes de technologie appropriée, qui permet de permuer ces zones de garde sans arrêter l'unité puisque toutes les opérations de lavage, stripage, déchargement du catalyseur usé, rechargement du catalyseur frais, chauffage et sulfuration se font sur le réacteur ou zone de garde déconnecté.

20 Alternativement, un catalyseur pré-sulfuré peut être utilisé dans la section de conditionnement de manière à simplifier la procédure de permutation en marche.

L'effluent sortant des réacteurs permutable peut ensuite être envoyé dans les réacteurs d'hydrotraitement principaux.

Chaque zone d'hydrotraitement ou zone de garde d'hydrotraitement peut contenir au moins
25 un lit catalytique, par exemple 1, 2, 3, 4 ou 5 lits catalytiques. De préférence, chaque zone de garde contient un lit catalytique. Chaque lit catalytique peut contenir au moins une couche catalytique contenant un ou plusieurs catalyseurs, éventuellement précédé par au moins une couche inerte, par exemple de l'alumine ou de la céramique sous forme d'extrudés, de billes ou de pastilles. Les catalyseurs utilisés dans le ou les lit(s)
30 catalytique(s) peuvent être identiques ou différents.

Selon un mode de réalisation particulier, la charge hydrocarbonée traverse à l'entrée de chaque zone de garde un plateau filtrant situé en amont du ou des lit(s) catalytique(s) contenu dans la zone de garde. Ce plateau filtrant, décrit par exemple dans le brevet FR 2889973, permet avantageusement de piéger les particules colmatantes contenues dans la charge hydrocarbonée au moyen d'un plateau distributeur spécifique comportant un milieu filtrant.

Etape (b) de séparation

L'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a) d'hydrotraitement en lit fixe subit au moins une étape de séparation, éventuellement complétée par d'autres étapes de séparation supplémentaires, permettant de séparer au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde. Par « fraction légère », on entend une fraction dans laquelle au moins 90% des composés ont un point d'ébullition inférieur à 350°C. Par « fraction lourde », on entend une fraction dans laquelle au moins 90% des composés ont point d'ébullition supérieur ou égal à 350°C. De préférence, la fraction légère obtenue lors de l'étape (b) de séparation comprend une phase gazeuse et au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel. La fraction lourde comprend de préférence une fraction distillat sous vide et une fraction résidu sous vide et/ou une fraction résidu atmosphérique.

L'étape (b) de séparation peut être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier. Cette méthode peut être choisie parmi une séparation haute ou basse pression, une distillation haute ou basse pression, un stripage haute ou basse pression, une extraction liquide/liquide, une séparation solide/liquide, une centrifugation, et les combinaisons de ces différentes méthodes pouvant opérer à différentes pressions et températures.

Selon un premier mode de réalisation de la présente invention, l'effluent issu de l'étape (a) d'hydrotraitement subit une étape (b) de séparation avec décompression.

Selon ce mode de réalisation, la séparation est de préférence effectuée dans une section de fractionnement qui peut d'abord comprendre un séparateur haute pression haute température (HPHT), et éventuellement un séparateur haute pression basse température (HPBT), suivi ensuite éventuellement d'une section de distillation atmosphérique et/ou d'une section de distillation sous vide. L'effluent de l'étape (a) peut être envoyé dans une section de fractionnement, généralement dans un séparateur HPHT, ayant un point de

coupe entre 200°C et 400°C permettant d'obtenir une fraction légère et une fraction lourde. De manière générale, la séparation n'est de préférence pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à une séparation de type flash.

De préférence, ladite fraction lourde peut ensuite être fractionnée par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique, contenant de préférence
5 au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel, et une fraction résidu atmosphérique. Au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique peut également être fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillat sous vide, contenant de préférence du gazole sous vide, et une fraction résidu sous vide. Au moins
10 une partie de la fraction résidu sous vide et/ou de la fraction résidu atmosphérique sont avantageusement envoyées dans l'étape d'hydroconversion (c). Une partie du résidu sous vide peut également être recyclée dans l'étape (a) d'hydrotraitement.

Selon un deuxième mode de réalisation, l'effluent issu de l'étape (a) d'hydrotraitement subit une étape (b) de séparation sans décompression.

15 Selon ce mode de réalisation, l'effluent de l'étape (a) d'hydrotraitement est envoyé dans une section de fractionnement, généralement dans un séparateur HPHT, ayant un point de coupe entre 200 et 400°C permettant d'obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde. De manière générale, la séparation n'est de préférence pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à une séparation de type flash.

20 La fraction lourde peut ensuite être directement envoyée dans l'étape (c) d'hydroconversion.

La fraction légère peut subir d'autres étapes de séparation. Avantageusement, elle peut être soumise à une distillation atmosphérique permettant d'obtenir une fraction gazeuse, au moins une fraction légère d'hydrocarbures liquides de type naphta, kérosène et/ou diesel et
25 une fraction distillat sous vide, la dernière pouvant être au moins en partie envoyée au moins en partie dans l'étape (c) d'hydroconversion. Une autre partie du distillat sous vide peut être utilisé comme fluxant d'un fioul. Une autre partie du distillat sous vide peut être valorisée en étant soumis à une étape d'hydrocraquage et/ou de craquage catalytique en lit fluidisé.

30 La séparation sans décompression permet une meilleure intégration thermique et se traduit par une économie d'énergie et d'équipement. En outre, ce mode de réalisation présente des

avantages technico-économiques étant donné qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter la pression des flux après séparation avant l'étape d'hydroconversion ultérieure. Le fractionnement intermédiaire sans décompression étant plus simple que le fractionnement avec décompression, le coût d'investissements est donc avantageusement réduit.

- 5 Les fractions gazeuses issues de l'étape de séparation subissent de préférence un traitement de purification pour récupérer l'hydrogène et le recycler vers les réacteurs d'hydrotraitement et/ou d'hydroconversion. La présence de l'étape de séparation intermédiaire, entre l'étape (a) d'hydrotraitement et l'étape (c) d'hydroconversion, permet de façon avantageuse de disposer de deux circuits d'hydrogène indépendants, un relié à
- 10 l'hydrotraitement, l'autre à l'hydroconversion, et qui, selon le besoin, peuvent être reliés l'un à l'autre. L'appoint d'hydrogène peut se faire au niveau de la section d'hydrotraitement ou au niveau de la section d'hydroconversion ou au niveau des deux. L'hydrogène de recyclage peut alimenter la section d'hydrotraitement ou la section d'hydroconversion ou les deux. Un compresseur peut éventuellement être en commun aux
- 15 deux circuits d'hydrogène. Le fait de pouvoir relier les deux circuits d'hydrogène permet une optimisation de la gestion d'hydrogène et de limiter les investissements en terme de compresseurs et/ou unités de purification des effluents gazeux. Les différents modes de réalisation de la gestion d'hydrogène utilisable dans la présente invention sont décrits dans la demande de brevet FR 2957607.
- 20 La fraction légère obtenue à l'issue de l'étape (b) de séparation, qui comprend des hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel ou autres, notamment GPL et gazole sous vide, peut être valorisée selon les méthodes sont bien connues de l'homme du métier. Les produits obtenus peuvent être intégrés à des formulations carburants (aussi appelé « pools » carburants selon la terminologie anglo-saxonne) ou subir des étapes de raffinage
- 25 supplémentaires. Le(s) fraction(s) naphta, kérosène, gazole et le gazole sous vide peuvent être soumises à un ou plusieurs traitements, par exemple hydrotraitement, hydrocraquage, alkylation, isomérisation, reformage catalytique, craquage catalytique ou thermique, pour les amener de façon séparée ou en mélange aux spécifications requises qui peuvent porter sur la teneur en soufre, sur le point de fumée, sur l'indice d'octane, de cétane, et autres.

30

Etape (c) d'hydroconversion en lit bouillonnant

Au moins une partie de la fraction lourde de l'effluent issu de l'étape (b) de séparation est envoyée selon le procédé de la présente invention à une étape (c) d'hydroconversion qui est réalisée dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant. Ledit réacteur peut fonctionner à courant ascendant de liquide et de gaz. L'objectif principal de l'hydroconversion est de convertir la charge hydrocarbonée lourde en coupes plus légères tout en la raffinant partiellement.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, une partie de la charge hydrocarbonée initiale peut être injectée directement en entrée de la section d'hydroconversion (c) en lit bouillonnant, en mélange avec la fraction lourde de l'effluent issu de l'étape (b) de séparation, sans que cette partie de la charge hydrocarbonée n'ait été traitée dans la section d'hydrotraitement (a) en lit fixe. Ce mode de réalisation peut s'apparenter à un court-circuit partiel de la section d'hydrotraitement (a) en lit fixe.

Selon une variante, une co-charge peut être introduite en entrée de la section d'hydroconversion (c) en lit bouillonnant avec la fraction lourde de l'effluent issu de l'étape (b) de séparation. Cette co-charge peut être choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, les huiles désasphaltées, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des fractions hydrocarbonées ou un mélange de fractions hydrocarbonées pouvant être choisies parmi les produits issus d'un procédé de craquage catalytique en lit fluide, notamment une huile de coupe légère (LCO), une huile de coupe lourde (HCO), une huile décantée, ou pouvant venir de la distillation, les fractions gazoles notamment celles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide, comme par exemple le gazole sous vide. Selon une autre variante et dans le cas où la section d'hydroconversion dispose de plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, cette co-charge peut être injectée en partie ou totalement dans un des réacteurs en aval du premier réacteur.

L'hydrogène nécessaire à la réaction d'hydroconversion peut être injecté en entrée de la section d'hydroconversion (c) en lit bouillonnant. Il peut s'agir d'hydrogène de recyclage et/ou d'hydrogène d'appoint. Dans le cas où la section d'hydroconversion dispose de plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, de l'hydrogène peut être injecté en entrée de chaque réacteur.

La technologie en lit bouillonnant est bien connue de l'homme du métier. Seules les principales conditions opératoires seront décrites ici. Les technologies à lits bouillonnants

utilisent classiquement des catalyseurs supportés sous forme d'extrudés dont le diamètre est généralement de l'ordre d'environ 1 millimètre, par exemple de 0,9 mm ou 1,2 mm. Les catalyseurs restent à l'intérieur des réacteurs et ne sont pas évacués avec les produits, sauf lors des phases d'appoint et de soutirage de catalyseurs nécessaire pour maintenir l'activité catalytique. Les niveaux de température peuvent être élevés afin d'obtenir des conversions élevées tout en minimisant les quantités de catalyseurs mis en œuvre. L'activité catalytique peut être maintenue constante grâce au remplacement en ligne du catalyseur. Il n'est donc pas nécessaire d'arrêter l'unité pour changer le catalyseur usagé, ni d'augmenter les températures de réaction le long du cycle pour compenser la désactivation. De plus, le fait de travailler à des conditions opératoires constantes permet avantageusement d'obtenir des rendements et des qualités de produits constants le long du cycle. Aussi, du fait que le catalyseur est maintenu en agitation par un recyclage important de liquide, la perte de charge sur le réacteur reste faible et constante. En raison de l'attrition des catalyseurs dans les réacteurs, les produits sortant des réacteurs peuvent contenir des particules fines de catalyseur.

Les conditions de l'étape (c) d'hydroconversion en lit bouillonnant peuvent être des conditions classiques d'hydroconversion en lit bouillonnant d'une fraction hydrocarbonée liquide. On peut opérer sous une pression absolue comprise entre 2,5 MPa et 35 MPa, préférentiellement entre 5 MPa et 25 MPa, plus préférentiellement entre 6 MPa et 20 MPa, et encore plus préférentiellement entre 11 MPa et 20 MPa à une température comprise entre 330°C et 550°C, préférentiellement entre 350°C et 500°C. La vitesse spatiale (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont des paramètres que l'on fixe en fonction des caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. La VVH (définie comme étant le débit volumétrique de la charge divisé par le volume total du réacteur en lit bouillonnant) se situe généralement dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 10 h⁻¹, préférentiellement de 0,2 h⁻¹ à 5 h⁻¹ et plus préférentiellement de 0,2 h⁻¹ à 1 h⁻¹. La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est habituellement de 50 à 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge liquide, le plus souvent de 100 Nm³/m³ à 1500 Nm³/m³ et de préférence de 200 Nm³/m³ à 1200 Nm³/m³.

On peut utiliser un catalyseur granulaire classique d'hydroconversion comprenant, sur un support amorphe, au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante. Ce catalyseur peut être un catalyseur comprenant des métaux du groupe VIII, par exemple du nickel et/ou du cobalt, le plus souvent en association avec au moins

- un métal du groupe VIB, par exemple du molybdène et/ou du tungstène. On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5% à 10% en poids de nickel et de préférence de 1% à 5% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de 1% à 30% en poids de molybdène, de préférence de 5% à 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) sur un support minéral amorphe. Ce support peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Ce support peut également renfermer d'autres composés et par exemple des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique. On utilise le plus souvent un support d'alumine et très souvent un support d'alumine dopée avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est habituellement inférieure à 20% en poids et le plus souvent inférieure à 10% en poids. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃ est présent, sa concentration est habituellement inférieure à 10% en poids. L'alumine utilisée est habituellement une alumine γ (gamma) ou η (êta). Ce catalyseur peut être sous forme d'extrudés. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII peut être comprise entre 5% et 40% en poids, de préférence entre 7% et 30% en poids, et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1, de préférence entre 10 et 2.
- Le catalyseur usagé peut être en partie remplacé par du catalyseur frais, généralement par soutirage en bas du réacteur et introduction en haut du réacteur de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier, c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon continue ou quasi continue. On peut également introduire le catalyseur par le bas et le soutirer par le haut du réacteur. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,05 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion. Le réacteur d'hydroconversion comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme avant sa réinjection dans l'étape (c) d'hydroconversion.

Cette étape (c) d'hydroconversion selon le procédé de l'invention peut être mise en œuvre dans les conditions du procédé H-OIL® tel que décrit par exemple dans le brevet US 6270654.

L'hydroconversion en lit bouillonnant peut se faire dans un seul réacteur ou dans plusieurs
5 réacteurs, de préférence deux, disposés en série. Le fait d'utiliser au moins deux réacteurs en lit bouillonnant en série permet d'obtenir des produits de meilleure qualité et avec un meilleur rendement. De plus, l'hydroconversion en deux réacteurs permet d'avoir une opérabilité améliorée au niveau de la flexibilité des conditions opératoires et du système catalytique. De préférence, la température du deuxième réacteur en lit bouillonnant est au
10 moins 10°C plus élevée que celle du premier réacteur en lit bouillonnant. La pression du deuxième réacteur peut être de 0,1 MPa à 1 MPa plus faible que pour le premier réacteur pour permettre l'écoulement d'au moins une partie de l'effluent issue de la première étape sans qu'un pompage soit nécessaire. Les différentes conditions opératoires en termes de température dans les deux réacteurs d'hydroconversion sont sélectionnées pour pouvoir
15 contrôler l'hydrogénation et la conversion de la charge en produits souhaités dans chaque réacteur.

Dans le cas où l'étape (c) d'hydroconversion est réalisée en deux sous-étapes (c1) et (c2) dans deux réacteurs disposés en série, l'effluent obtenu à l'issue de la première sous-étape (c1) peut éventuellement être soumis à une étape de séparation de la fraction légère et de la
20 fraction lourde, et au moins une partie, de préférence la totalité, de ladite fraction lourde peut être traitée dans la seconde sous-étape (c2) d'hydroconversion. Cette séparation est avantageusement faite dans un séparateur inter-étape, tel que décrit par exemple dans le brevet US 6270654, et permet notamment d'éviter le sur-craquage de la fraction légère dans le deuxième réacteur d'hydroconversion. Il est également possible de transférer en
25 totalité ou en partie le catalyseur usagé soutiré du réacteur de la première sous-étape (c1) d'hydroconversion, opérant à plus basse température, directement au réacteur de la deuxième sous-étape (c2), opérant à température plus élevée, ou de transférer en totalité ou en partie le catalyseur usagé soutiré du réacteur de la deuxième sous-étape (c2) directement au réacteur de la première sous-étape (c1). Ce système de cascade est par exemple décrit
30 dans le brevet US 4816841.

Étape (d) de séparation de l'effluent d'hydroconversion

Le procédé selon l'invention comprend en outre une étape (d) de séparation permettant l'obtention d'au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction hydrocarbonée liquide.

L'effluent obtenu à l'issue de l'étape (c) d'hydroconversion comprend une fraction liquide et une fraction gazeuse contenant les gaz, notamment H_2 , H_2S , NH_3 , et des hydrocarbures en C_1 - C_4 . Cette fraction gazeuse peut être séparée de l'effluent hydrocarboné à l'aide des dispositifs de séparations bien connus de l'homme du métier, notamment à l'aide d'un ou plusieurs ballons séparateurs pouvant opérer à différentes pressions et températures, éventuellement associés à un moyen de stripage à la vapeur ou à l'hydrogène. L'effluent obtenu à l'issue de l'étape (c) d'hydroconversion est avantageusement séparé dans au moins un ballon séparateur en au moins une fraction gazeuse et au moins une fraction liquide. Ces séparateurs peuvent par exemple être des séparateurs haute pression haute température (HPHT) et/ou des séparateurs haute pression basse température (HPBT).

Après un éventuel refroidissement, cette fraction gazeuse est de préférence traitée dans un moyen de purification d'hydrogène de façon à récupérer l'hydrogène non consommé lors des réactions d'hydrotraitement et d'hydroconversion. Le moyen de purification d'hydrogène peut être un lavage aux amines, une membrane, un système de type PSA (Pressure swing adsorption selon la terminologie anglo-saxonne), ou plusieurs de ces moyens disposés en série. L'hydrogène purifié peut alors avantageusement être recyclé dans le procédé selon l'invention, après une éventuelle recompression. L'hydrogène peut être introduit en entrée de l'étape (a) d'hydrotraitement et/ou à différents endroits au cours de l'étape (a) d'hydrotraitement et/ou en entrée de l'étape (c) d'hydroconversion et/ou à différents endroits au cours de l'étape (c) d'hydroconversion.

L'étape (d) de séparation peut comprendre également une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. Avantageusement, l'étape de séparation (d) comprend en outre au moins une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique et au moins une fraction résidu atmosphérique. La fraction distillat atmosphérique peut contenir des bases carburants (naphta, kérosène et/ou diesel) valorisables commercialement, par exemple en raffinerie pour la production de carburants automobile et d'aviation.

En outre, l'étape de séparation (d) du procédé selon l'invention peut avantageusement comprendre en outre au moins une distillation sous vide dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation et/ou la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est (sont) fractionnée(s) par
5 distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide. De manière préférée, l'étape (d) de séparation comprend tout d'abord une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique et au moins une fraction résidu atmosphérique,
10 puis une distillation sous vide dans laquelle la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est fractionnée par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide. La fraction distillat sous vide contient typiquement des fractions de type gazole sous vide.

Au moins une partie de la fraction résidu sous vide peut être recyclée dans l'étape (c)
15 d'hydroconversion.

A l'issue de l'étape (d) de séparation, on peut obtenir au moins une fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 0,3% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure ou également à 0,08% en poids. Cette
20 fraction hydrocarbonée liquide peut avantageusement servir de base de fioul, notamment pour un fioul de soute. Avantageusement, la totalité de l'effluent hydrocarboné liquide obtenu à l'issue de l'étape (d) de séparation peut avoir une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 0,3% en poids, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en poids, et encore plus préférentiellement
25 inférieure ou également à 0,08% en poids.

Dans le cadre de la présente invention, la conversion de la charge hydrocarbonée en fractions plus légères peut être comprise entre 10% et 95%, préférentiellement entre 25% et 90%, et plus préférentiellement entre 40% et 85%. Le taux de conversion ci-dessus mentionné est défini comme étant la quantité de composés ayant un point d'ébullition
30 supérieur à 520°C dans la charge hydrocarbonée initiale, moins la quantité de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 520°C dans l'effluent hydrocarboné obtenu à l'issue de l'étape (c) d'hydroconversion, le tout divisé par la quantité de composés ayant un point

d'ébullition supérieur à 520°C dans la charge hydrocarbonée initiale. Un taux de conversion élevé est avantageux dans la mesure où ce taux de conversion illustre la production de produits de conversion, principalement de distillats atmosphériques et/ou de distillats sous vide de type naphta, kérosène et diesel, en quantité significative.

- 5 Cet effluent hydrocarboné liquide peut, au moins en partie, avantageusement être utilisé comme bases de fioul ou comme fioul, notamment comme base de fioul de soute ou comme fioul de soute, à basse teneur en soufre répondant aux nouvelles recommandations de l'Organisation Maritime Internationale.

10 Par « fioul », on entend dans l'invention une charge hydrocarbonée utilisable comme combustible. Par « base de fioul », on entend dans l'invention une charge hydrocarbonée qui, mélangée à d'autres bases, constitue un fioul. En fonction de l'origine de ces bases, notamment en fonction du type de pétrole brut et du type de raffinage, les propriétés de ces bases, en particulier leur teneur en soufre et leur viscosité, sont très diverses.

15 Étape optionnelle (e) de séparation des sédiments et des fines

L'effluent hydrocarboné obtenu à l'issue de l'étape (c) d'hydroconversion, et notamment la fraction liquide la plus lourde obtenue, peut contenir des sédiments et des résidus de catalyseur issus de l'étape en lit fixe et/ou de l'étape en lit bouillonnant sous forme de fines. Afin d'obtenir un fioul ou une base de fioul répondant aux recommandations d'une
20 teneur en sédiments après vieillissement inférieure ou égale à 0,1%, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape additionnelle consistant à séparer les sédiments et les fines de l'effluent hydrocarboné liquide après l'étape (d) de séparation.

Le procédé selon l'invention peut donc comprendre en outre une étape (e) de séparation des sédiments et des fines, dans laquelle au moins une partie des fractions résidu
25 atmosphérique et/ou distillat sous vide et/ou résidu sous vide est soumise à une séparation des sédiments et des fines de catalyseur, en utilisant au moins un filtre, un système de centrifugation ou une décantation en ligne.

Étape optionnelle (f) de craquage catalytique

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape de craquage catalytique (f), dans laquelle au moins une partie de la fraction distillat sous vide et/ou de la fraction résidu sous vide, éventuellement préalablement soumise à l'étape de séparation des sédiments et des fines (e), est envoyée dans une section de craquage catalytique dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant la production d'une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction diesel et une fraction résiduelle.

Ladite étape (f) de craquage catalytique peut être une étape de craquage catalytique en lit fluidisé, par exemple selon le procédé mis au point par la Société Demanderesse dénommé R2R. Cette étape peut être exécutée de manière classique connue de l'homme du métier dans les conditions adéquates de craquage en vue de produire des produits hydrocarbonés de plus faible poids moléculaire. Des descriptions de fonctionnement et de catalyseurs utilisables dans le cadre du craquage en lit fluidisé dans cette étape (f) sont décrits par exemple dans les documents de brevets US 4695370, EP 0184517, US 4959334, EP 0323297, US 4965232, US 5120691, US 5344554, US 5449496, EP 0485259, US 5286690, US 5324696, EP 0542604 et EP 0699224.

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

Au moins une partie de la fraction résiduelle obtenue à l'issue de l'étape (f) de craquage catalytique, souvent appelé fraction « slurry » par l'homme du métier, peut être recyclée à l'entrée de l'étape (f) de craquage catalytique et/ou à l'entrée de l'étape (a) d'hydrotraitement et/ou à l'entrée de l'étape (c) d'hydroconversion. La fraction résiduelle peut aussi être au moins en partie voire en totalité envoyée dans une zone de stockage de fioul lourd de raffinerie.

Dans un mode de réalisation de l'invention, une partie de la fraction diesel et/ou de la fraction résiduelle obtenue(s) à l'issue de cette étape (f) de craquage catalytique peut être utilisée pour constituer une base fluxante.

Fluxage et fiouls

Un objectif de la présente invention est de produire des fiouls commercialisables, notamment des fiouls de soute pour le transport maritime. Il est préférable que ce type de fioul réponde à certaines spécifications, notamment en termes de viscosité. De préférence, un type de fioul de soute très courant présente une viscosité inférieure ou égale à 380 cSt (à 50°C). D'autres qualités de fiouls, appelées « grades », répondent à des spécifications différentes, notamment du point de vue de la viscosité. Notamment pour les combustibles de types distillat, le grade DMA impose une viscosité comprise entre 2 cSt et 6 cSt à 40°C et le grade DMB une viscosité comprise entre 2 cSt et 11 cSt à 40°C. Afin d'obtenir entre autres la viscosité cible du grade de fioul désiré, des bases de fioul peuvent être mélangées, si nécessaire, avec des bases fluxantes ou « cutter stocks » selon la terminologie anglo-saxonne. Des spécifications des fiouls sont par exemple décrites dans la norme ISO8217 (dernière version en 2012).

Les bases fluxantes sont généralement de type kérosène, gazole ou gazole sous vide. Elles peuvent être choisies parmi des huiles de coupe légère (LCO) d'un craquage catalytique, des huiles de coupe lourde (HCO) d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, du kérosène, du gazole, du distillat sous vide et/ou une huile décantée.

Dans le procédé selon l'invention, le résidu atmosphérique et/ou le distillat sous vide et/ou le résidu sous vide obtenu(s) à l'issue de l'étape (d) de séparation, éventuellement préalablement soumis à l'étape (e) de séparation des sédiments et des fines, peut (peuvent) être mélangé(s) avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée.

De façon tout particulièrement préférée, ladite base fluxante est choisie parmi une partie de la fraction légère d'hydrocarbures de type kérosène ou gazole obtenue à l'issue de l'étape (b) de séparation, une partie de la fraction lourde d'hydrocarbures de type distillat sous vide obtenue à l'issue de l'étape (b) de séparation, et une partie de la fraction essence, de la fraction diesel et/ou de la fraction résiduelle obtenue(s) à l'issue de l'étape (f) de craquage

catalytique. De plus ou alternativement, ladite base fluxante peut être choisie parmi une partie de la fraction kérosène et/ou diesel obtenue(s) à l'issue de l'étape d'hydroconversion en lit bouillonnant.

- 5 A l'issue de cette étape de mélange du résidu atmosphérique et/ou du distillat sous vide et/ou du résidu sous vide obtenu(s) à l'issue de l'étape (d) de séparation, éventuellement préalablement soumis à l'étape (e) de séparation des sédiments et des fines, avec une ou plusieurs bases fluxantes, on obtient avantageusement un fioul utilisable dans le transport maritime, également appelé fioul de soute, à basse teneur en soufre.

- 10 La présente invention a donc également pour objet un tel fioul ayant une teneur en soufre inférieure ou égale 0,5% en poids, de préférence inférieure ou égale 0,1% en poids. Ce fioul peut avoir avantageusement une teneur en sédiments inférieure ou égale à 0,1% en poids, de façon à respecter la nouvelle version de la norme ISO 8217:2012.

De plus, la viscosité de ce fioul peut être comprise entre 1 cSt et 700 cSt à 50°C.

- 15 Un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention est représenté sur les **figures 1, 2 et 3**.

La **figure 1** représente un procédé selon l'invention avec séparation intermédiaire avec décompression. Pour plus de lisibilité, le fonctionnement des zones de garde dans la section d'hydrotraitement de la **figure 1** est décrit dans la **figure 2**.

- 20 Dans la **figure 1**, la charge (10), préchauffée dans l'enceinte (12), mélangée avec de l'hydrogène recyclé (14) et de l'hydrogène d'appoint (24) préchauffée dans l'enceinte (16), est introduite par la conduite (18) dans le système de zones de garde

- En se référant à la **figure 2**, le fonctionnement des zones de garde dans la section d'hydrotraitement comportant deux zones de garde (ou réacteurs permutables) Ra et Rb
25 comprend une série de cycles comportant chacun quatre étapes successives :

- une première étape (étape i) au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur Ra, puis le réacteur Rb,

- une deuxième étape (étape ii) au cours de laquelle la charge traverse uniquement le réacteur Rb, le réacteur Ra étant court-circuité pour régénération et/ou remplacement du catalyseur,
- 5 - une troisième étape (étape iii) au cours de laquelle la charge traverse successivement le réacteur Rb, puis le réacteur Ra,
- une quatrième étape (étape iv) au cours de laquelle la charge traverse uniquement le réacteur Ra, le réacteur Rb étant court-circuité pour régénération et/ou remplacement du catalyseur.

Le cycle peut ensuite recommencer.

- 10 Les étapes i et iii sont des étapes durant lesquelles toutes les zones de garde sont utilisées. Les étapes ii et iv sont des étapes durant lesquelles une zone de garde est court-circuitée tandis que l'autre est utilisée.

Au cours de l'étape (i), la charge préchauffée est introduite par la ligne (18) et la ligne (19) comportant une vanne V1 ouverte vers la ligne (20) et le réacteur de garde Ra renfermant
15 un lit fixe A de catalyseur. Durant cette période les vannes V3, V4 et V5 sont fermées. L'effluent du réacteur Ra est envoyé par la conduite (21), la conduite (22) comportant une vanne V2 ouverte et la conduite (23) dans le réacteur de garde Rb renfermant un lit fixe B de catalyseur. L'effluent du réacteur Rb est envoyé par les conduites (24) et (25) comportant une vanne V6 ouverte et la conduite (26) à la section d'hydrotraitement
20 principale qui sera décrite par la suite.

Au cours de l'étape (ii), les vannes V1, V2, V4 et V5 sont fermées et la charge est introduite par la ligne (18) et la ligne (27) comportant une vanne V3 ouverte vers la ligne (23) et le réacteur Rb. Durant cette période, l'effluent du réacteur Rb est envoyé par les conduites (24) et (25) comportant une vanne V6 ouverte et la conduite (26) à la section
25 d'hydrotraitement principale.

Au cours de l'étape (iii), les vannes V1, V2 et V6 sont fermées et les vannes V3, V4 et V5 sont ouvertes. La charge est introduite par la ligne (18) et les lignes (27) et (23) vers le réacteur Rb. L'effluent du réacteur Rb est envoyé par la conduite (24), la conduite (28) comportant une vanne V4 ouverte et la conduite (20) dans le réacteur de garde Ra.

L'effluent du réacteur Ra est envoyé par les conduites (21) et (29) comportant une vanne V5 ouverte et la conduite (26) à la section d'hydrotraitement principale.

Au cours d'étape (iv), les vannes V2, V3, V4 et V6 sont fermées et les vannes V1 et V5 sont ouvertes. La charge est introduite par la ligne (18) et les lignes (19) et (20) vers le réacteur Ra. Durant cette période l'effluent du réacteur Ra est envoyé par les conduites (21) et (29) comportant une vanne V5 ouverte et la conduite (26) à la section d'hydrotraitement principale.

Revenant à la **figure 1**, l'effluent sortant du ou des réacteurs de garde est optionnellement remélangé avec de l'hydrogène arrivant par la conduite (65) dans un réacteur d'HDM (30) qui renferme un lit fixe (32) de catalyseur. Pour des raisons de lisibilité, un seul réacteur d'HDM et un seul réacteur d'HDS sont représentés sur la figure, mais la section d'HDM et d'HDS peut comporter plusieurs réacteurs d'HDM et d'HDS en série. Si besoin, l'hydrogène recyclé et/ou d'appoint peut également être introduit dans les réacteurs d'hydrotraitement entre les différents lits catalytiques (non représentée).

L'effluent du réacteur d'HDM est soutiré par la conduite (34), puis envoyé dans le premier réacteur d'HDS (36) où il traverse un lit fixe (38) de catalyseur.

L'effluent issu de l'étape d'hydrotraitement est envoyé par la ligne (42) dans un séparateur haute pression haute température (HPHT) (44) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (46) et une fraction liquide (48). Le point de coupe se situe généralement entre 200 et 400°C. La fraction gazeuse (46) est envoyée, généralement via un échangeur (non représenté) ou un aéroréfrigérant (50) pour refroidissement à un séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (54) contenant les gaz (H_2 , H_2S , NH_3 , hydrocarbures C_1 - C_4 , ...) et une fraction liquide (56).

La fraction gazeuse (54) issue du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est traitée dans l'unité de purification d'hydrogène (58) à partir de laquelle on récupère l'hydrogène (60) pour le recycler via le compresseur (62) et la ligne (65) aux réacteurs (30) et/ou (36) ou via la ligne (14) aux réacteurs permutables. Les gaz contenant des composés azotés et soufrés indésirables sont évacués de l'installation (flux (66)).

La fraction liquide (56) issue du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est détendue dans le dispositif (68) puis envoyée vers le système de fractionnement (70). Optionnellement, un séparateur moyenne pression (non représenté) après le détendeur (68)

peut être installé pour récupérer une fraction gazeuse qui est envoyé à l'unité de purification (58) et une phase liquide qui est amenée à la section de fractionnement (70).

La fraction liquide (48) issue du séparateur haute pression haute température (HPHT) (44) est détendue dans le dispositif (72) puis envoyée vers le système de fractionnement (70).

- 5 Les fractions (56) et (48) peuvent être envoyées ensemble, après détente, au système (70). Selon une variante non représentée, les fractionnements (70) et (172) peuvent être communs et traités toutes les fractions légères dont celle venant du séparateur inter-étage (108). Le système de fractionnement (70) comprend un système de distillation atmosphérique pour produire un effluent gazeux (74), au moins une fraction dite légère
- 10 (76) et contenant notamment du naphtha, du kérosène et du diesel et une fraction résidu atmosphérique (78). Une partie de la fraction résidu atmosphérique peut être envoyée par la ligne (80) dans les réacteurs d'hydroconversion. Tout ou partie de la fraction résidu atmosphérique (78) est envoyée à une colonne de distillation sous vide (82) pour récupérer une fraction (84) contenant le résidu sous vide et une fraction distillat sous vide (86)
- 15 contenant du gazole sous vide.

- La fraction résidu sous vide (84), éventuellement mélangée avec une partie de la fraction résidu atmosphérique (80) et/ou avec une partie de la fraction distillat sous vide (86), est mélangée avec de l'hydrogène recyclé (88) éventuellement complété par de l'hydrogène d'appoint (90) préchauffée dans le four (91). Elle traverse optionnellement un four (92).
- 20 Optionnellement, une co-charge (94) peut être introduite. La fraction lourde est ensuite introduite via la ligne (96) dans l'étape d'hydroconversion en bas du premier réacteur (98) en lit bouillonnant fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz et contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion. Le réacteur (98) comporte habituellement une pompe de recirculation (100) permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par
- 25 recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré dans la partie supérieure du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. L'appoint de catalyseur frais peut se faire par le haut ou par le bas du réacteur (non représenté). L'apport en catalyseur peut se faire de manière périodique ou en continu. Le catalyseur usagé peut être soutiré par le bas du réacteur (non représenté) pour être soit éliminé, soit régénéré pour éliminer le carbone et le
- 30 soufre avant sa réinjection par le haut du réacteur. Le catalyseur soutiré par le bas du premier réacteur partiellement usagé peut également être transféré directement dans le haut du deuxième réacteur d'hydroconversion (102) (non représenté). Éventuellement, l'effluent

converti (104) issu du réacteur (98) peut être soumis à une séparation de la fraction légère (106) dans un séparateur inter-étage (108).

Tout ou partie de l'effluent issu (110) du séparateur inter-étage (108) est avantageusement mélangé avec de l'hydrogène supplémentaire (157), si besoin préalablement préchauffé (non représenté). Ce mélange est ensuite injecté par la conduite (112) dans un deuxième réacteur d'hydroconversion (102) en lit bouillonnant fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion. Les conditions opératoires, notamment la température, dans ce réacteur sont choisies pour atteindre le niveau de conversion recherché, tel que cela a été préalablement décrit. L'appoint et le soutirage du catalyseur est effectué de la même manière que celle décrite pour le premier réacteur. Le réacteur (102) comporte également habituellement une pompe de recirculation (114) fonctionnant de la même manière que la pompe du premier réacteur.

L'effluent des réacteurs en lit bouillonnant est envoyé par la ligne (134) dans un séparateur haute pression haute température (HPHT) (136) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (138) et une fraction liquide (140). La fraction gazeuse (138) est envoyée généralement via un échangeur (non représenté) ou un aéroréfrigérant (142) pour refroidissement à un séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (146) contenant les gaz (H_2 , H_2S , NH_3 , hydrocarbures en C_1 - C_4 ...) et une fraction liquide (148).

La fraction gazeuse (146) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) est traitée dans l'unité de purification d'hydrogène (150) à partir de laquelle on récupère l'hydrogène (152) pour le recycler via le compresseur (154) et la ligne (156) et/ou la ligne (157) à la section d'hydroconversion. L'unité de purification d'hydrogène peut être constituée d'un lavage aux amines, d'une membrane, d'un système de type PSA. Les gaz contenant des composés azotés et soufrés indésirables sont évacués de l'installation (flux (158) qui peut représenter plusieurs flux, notamment un flux riche en H_2S et une ou plusieurs purges contenant des hydrocarbures légers (C_1 et C_2) qui peut (peuvent) être utilisée(s) en gaz combustible de raffinerie).

La fraction liquide (148) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (144) est détendue dans le dispositif (160) puis envoyée vers le système de fractionnement (172). Optionnellement, un séparateur moyenne pression (non représenté) après le détendeur (160) peut être installé pour récupérer une phase vapeur qui est envoyée à l'unité de

purification (150) et/ou à une unité de purification moyenne pression dédiée (non représenté), et une phase liquide qui est amenée à la section de fractionnement (172).

La fraction liquide (140) issue de la séparation haute pression haute température (HPHT) (136) est détendue dans le dispositif (174) puis envoyée vers le système de fractionnement (172). Optionnellement, un séparateur moyenne pression (non représenté) après le détenteur (174) peut être installé pour récupérer une phase vapeur qui est envoyé à l'unité de purification (150) et/ou à une unité de purification moyenne pression dédiée (non représenté), et une phase liquide qui est amenée à la section de fractionnement (172).

Bien évidemment, les fractions (148) et (140) peuvent être envoyées ensemble, après détente, au système (172). Le système de fractionnement (172) comprend un système de distillation atmosphérique pour produire un effluent gazeux (176), au moins une fraction dite légère (178), contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel, et une fraction résidu atmosphérique (180). Une partie de la fraction résidu atmosphérique (180) peut être soutirée par la ligne (182) pour constituer les bases de fiouls recherchées. Tout ou partie de la fraction résidu atmosphérique (180) peut être envoyée à une colonne de distillation sous vide (184) pour récupérer une fraction contenant le résidu sous vide (186) et une fraction distillat sous vide (188) contenant du gazole sous vide. Au moins une partie de la fraction résidu sous vide est de préférence recyclée via la ligne (190) à l'étape d'hydroconversion, ou en amont de l'étape d'hydrotraitement (ligne non représentée) afin d'augmenter la conversion. Optionnellement, la fraction résidu atmosphérique (182), la fraction distillat sous vide (188) et/ou la fraction résidu sous vide (186) peuvent être soumises à une étape de séparation des fines et sédiments par, par exemple, des filtres (191), (192) et (193) respectivement.

Un schéma alternatif non représenté pour la séparation et le fractionnement peut être réalisé au moyen d'une colonne de stripage à la vapeur qui traite la ou les fractions lourdes des séparateurs haute pression ou moyenne pression ou basse pression. Par ce moyen, le fond de la colonne de stripage alimente directement la colonne sous vide; la colonne de distillation atmosphérique demeure pour traiter des mélanges de distillats mais ne traite pas la fraction non convertie (la plus lourde).

La **figure 3** représente un autre procédé selon l'invention avec séparation intermédiaire sans décompression. On ne décrira ci-dessous essentiellement que les différences entre le procédé selon la **figure 3** et le procédé selon la **figure 1**, les étapes d'hydrotraitement,

d'hydroconversion et de la séparation après l'hydroconversion (et leurs signes de références) étant par ailleurs strictement identiques.

L'effluent traité dans les réacteurs d'hydrotraitement est envoyé par la ligne (42) dans un séparateur haute pression haute température (HPHT) (44) à partir duquel on récupère une
5 fraction plus légère (46) et une fraction résiduelle (48). Le point de coupe se situe généralement entre 200 et 400°C.

La fraction résiduelle (48) est envoyée directement après un éventuel passage dans un four (92) dans la section d'hydroconversion.

La fraction plus légère (46) est envoyée, généralement via un échangeur (non représenté)
10 ou un aéroréfrigérant (50) pour refroidissement à un séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) à partir duquel on récupère une fraction gazeuse (54) contenant les gaz (H₂, H₂S, NH₃, hydrocarbures C₁-C₄...) et une fraction liquide (56).

La fraction gazeuse (54) du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est traitée dans l'unité de purification d'hydrogène (58) à partir de laquelle on récupère
15 l'hydrogène (60) pour le recycler via le compresseur (154) et les lignes (64) et (156) à la section d'hydrotraitement et/ou à la section d'hydroconversion. Les gaz contenant des composés azotés, soufrés et oxygénés indésirables sont évacués de l'installation (flux (66)). Dans cette configuration, un seul compresseur (154) est utilisé pour alimenter l'intégralité des réacteurs nécessitant de l'hydrogène.

20 La fraction liquide (56) issue du séparateur haute pression basse température (HPBT) (52) est détendue dans le dispositif (68) puis envoyée vers le système de fractionnement (70). Le système de fractionnement (70) comprend un système de distillation atmosphérique pour produire un effluent gazeux (74), au moins une fraction dite légère (76) et contenant notamment du naphta, du kérosène et du diesel et une fraction résidu atmosphérique (195).
25 Une partie de la fraction résidu atmosphérique peut être envoyée par la ligne (195) dans les réacteurs d'hydroconversion alors qu'une autre partie de la fraction résidu atmosphérique (194) peut être envoyé vers un autre procédé (hydrocraquage ou FCC ou hydrotraitement).

EXEMPLES

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

On a traité un résidu sous vide (RSV Oural) contenant 87,0% en poids de composés bouillant à une température supérieure à 520°C, ayant une densité de 9,5°API et une teneur en soufre de 2,72% en poids. La charge contient 254 ppm de métaux (Ni + V).

La charge a été soumise à une étape d'hydrotraitement incluant deux réacteurs
5 permutables. La répartition du chargement de catalyseurs HDM/HDS est 63/27. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 1.

Catalyseurs HDM et HDS	NiMo sur Alumine
T (°C)	370
Pression (MPa)	15
VVH (h ⁻¹ , Sm ³ /h charge fraîche / m ³ de catalyseur lit fixe)	0,18
H ₂ / HC entrée section lit fixe hors consommation H ₂ (Nm ³ / m ³ de charge fraîche)	1000

Tableau 1 : Conditions opératoires lit fixe

La performance en hydrodémétallation HDM dans la section HDT lit fixe est supérieure à 80%.

10 L'effluent de l'hydrotraitement a été ensuite soumis à une séparation par ballon flash à haute pression et haute température (HPHT).

La fraction lourde (fraction 350°C⁺) a été envoyée dans une étape d'hydroconversion comprenant deux réacteurs successifs en lit bouillonnants. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 2.

Catalyseur	NiMo sur Alumine
T lit bouillonnant R1 (°C)	418
T lit bouillonnant R2 (°C)	428
Pression (MPa)	16
VVH (h ⁻¹ , Sm ³ /h charge fraîche / m ³ de réacteurs en lit bouillonnant)	0,3
H ₂ / HC entrée section lit bouillonnant hors consommation H ₂ (Nm ³ / m ³ charge fraîche)	1000

Tableau 2 : Conditions opératoires lit bouillonnant

Le rendement et la teneur en soufre de chaque fraction obtenue de l'effluent sortant de l'enchaînement global sont donnés dans le tableau 3.

Produits	Rdt (%pds)	S (%pds)
NH ₃	0,7	0
H ₂ S	2,7	94,12
C ₁ -C ₄ (gaz)	3,8	0
Naphta (PI - 150°C)	8,0	0,02
Diesel (150°C - 350°C)	22,7	0,05
Distillat sous vide (350°C - 520°C)	29,5	0,26
Résidu sous vide (520°C ⁺)	34,3	0,43

Tableau 3 : Rendements et teneur en soufre de l'effluent
de la section lit bouillonnant (% pds / charge)

- 5 L'hydrogène consommé représente 1,69% en poids de la charge fraîche introduite en entrée de la section d'hydrotraitement.

Les rendements ci-dessus permettent de calculer le taux de conversion de la fraction de la charge bouillant à une température supérieure à 520°C se convertissant en des produits bouillant à une température inférieure à 520°C, selon la formule suivante :

$$10 \quad \text{Conversion} = \frac{(\text{quantité de } 520^{\circ}\text{C}^{+} \text{ dans la charge}) - (\text{quantité de } 520^{\circ}\text{C}^{+} \text{ dans l'effluent})}{(\text{quantité de } 520^{\circ}\text{C}^{+} \text{ dans la charge})}.$$

L'application numérique donne : Conversion = (87,0-34,3) / 87,0 = 60,5%

Ce taux de conversion particulièrement élevé illustre la production de produits de conversion (distillats principalement) en quantité significative.

- 15 Par la suite, on a préparé un mélange à partir de coupes 350-520°C et 520°C⁺ issues de l'étape d'hydroconversion dans les proportions suivantes :

- coupe 350-540°C : 48% en poids du mélange, et
- coupe 520°C⁺ : 52% en poids du mélange.

- 20 On a ainsi obtenu un fioul ayant une teneur en soufre de 0,35% en poids et ayant une viscosité de 380 cSt à 50°C. De plus, sa teneur en sédiments après vieillissement est inférieure à 0,1% en poids. Au regard de ces analyses, ce fioul est particulièrement adapté

pour constituer un fioul de soute tel que recommandé par l'IMO en dehors des ZCES à l'horizon 2020-2025.

En plus du premier mélange conduisant à un fioul à 0,35% de soufre, on a réalisé un second mélange composé de 80% en poids d'une fraction issue de la coupe diesel et de
5 20% en poids d'une fraction issue de la coupe distillat sous vide. Dans ces proportions, le mélange a une teneur en soufre de 0,09% et une viscosité de 6 cSt à 40°C. Ce mélange constitue ainsi un combustible marin de type distillat (« marine gas-oil » ou « marine diesel » selon la terminologie anglo-saxonne) pouvant s'apparenter au grade DMB (dont la spécification de viscosité est comprise entre 2 cSt et 11 cSt à 40°C) par exemple. Du fait de
10 sa teneur en soufre inférieure à 0,1%, ce mélange constitue un combustible de choix pour les ZCES à l'horizon 2015.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge hydrocarbonée ayant une teneur en soufre d'au
5 moins 0,5% en poids, une température initiale d'ébullition d'au moins 340°C et une
température finale d'ébullition d'au moins 440°C, permettant d'obtenir au moins une
fraction hydrocarbonée liquide ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 0,5% en
poids, comprenant les étapes successives suivantes :
- a) une étape d'hydrotraitement en lit fixe, dans laquelle la charge hydrocarbonée et
10 de l'hydrogène sont mis en contact sur au moins un catalyseur d'hydrotraitement,
 - b) une étape de séparation de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (a)
d'hydrotraitement en au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,
 - c) une étape d'hydroconversion d'au moins une partie de la fraction lourde de
l'effluent issu de l'étape (b) dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en
15 lit bouillonnant, et
 - d) une étape de séparation de l'effluent issu de l'étape (c) pour obtenir au moins
une fraction gazeuse et au moins ladite fraction hydrocarbonée liquide.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape (a) d'hydrotraitement
20 comprend une première étape (a1) d'hydrodémétallation (HDM) réalisée dans une ou
plusieurs zones d'hydrodémétallation en lits fixes et une deuxième étape (a2) subséquente
d'hydrodésulfuration (HDS) réalisée dans une ou plusieurs zones d'hydrodésulfuration en
lits fixe.
- 25 3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, dans lequel l'étape
d'hydrotraitement (a) est effectuée à une température comprise entre 300°C et 500°C, sous
une pression absolue comprise entre 2 MPa et 35 MPa, avec une vitesse spatiale de la
charge hydrocarbonée comprise dans une gamme allant de 0,1 h⁻¹ à 5 h⁻¹, et la quantité
d'hydrogène mélangée à la charge est comprise entre 100 Nm³/m³ et 5000 Nm³/m³.
- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape
d'hydroconversion (c) est effectuée sous une pression absolue comprise entre 2,5 MPa et
35 MPa, à une température comprise entre 330°C et 550°C, avec une vitesse spatiale

comprise dans une gamme allant de $0,1 \text{ h}^{-1}$ à 10 h^{-1} , et la quantité d'hydrogène mélangée à la charge est de $50 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ à $5000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape (a) d'hydrotraitement est mise en œuvre dans une ou plusieurs zones d'hydrotraitement en lits fixes précédées d'au moins deux zones de garde d'hydrotraitement également en lits fixes, disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes a'') et a''') définies ci-après :

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

a'') une étape, durant laquelle la zone de garde désactivée et/ou colmatée est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais, et durant laquelle le ou les autres zone(s) de garde sont utilisée(s), et

a''') une étape, durant laquelle les zones de garde sont utilisées toutes ensembles, la zone de garde dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectée et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones de garde.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la charge hydrocarbonée est choisie parmi les résidus atmosphériques, les résidus sous vide issus de distillation directe, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, les huiles désasphaltées, des résines de désasphaltage, les asphaltes ou brais de désasphaltage, les résidus issus des procédés de conversion, des extraits aromatiques issus des chaînes de production de bases pour lubrifiants, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, des huiles de roche mère ou leurs dérivés, pris seuls ou en mélange.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'effluent issu de l'étape (a) d'hydrotraitement subit une étape (b) de séparation avec décompression, comprenant les étapes suivante :

- ledit effluent de l'étape (a) est envoyé dans une section de fractionnement ayant un point de coupe entre 200°C et 400°C permettant d'obtenir une fraction légère et une fraction lourde,

- ladite fraction lourde est fractionnée par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique, contenant de préférence au moins une fraction légère d'hydrocarbures de type naphta, kérosène et/ou diesel, et une fraction résidu atmosphérique,

5 - au moins une partie de la fraction résidu atmosphérique est fractionnée par distillation sous vide en une fraction distillat sous vide, contenant de préférence du gazole sous vide, et une fraction résidu sous vide, et

- au moins une partie de la fraction résidu sous vide et/ou de la fraction résidu atmosphérique sont avantageusement envoyées dans l'étape d'hydroconversion (c).

10

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'effluent issu de l'étape (a) d'hydrotraitement subit une étape (b) de séparation sans décompression, comprenant les étapes suivante :

15 - l'effluent de l'étape (a) d'hydrotraitement est envoyé dans une section de fractionnement ayant un point de coupe entre 200 et 400°C permettant d'obtenir au moins une fraction légère et au moins une fraction lourde,

- la fraction lourde est directement envoyée dans l'étape (c) d'hydroconversion ;

20 - la fraction légère est soumise à une distillation atmosphérique permettant d'obtenir une fraction gazeuse, au moins une fraction légère d'hydrocarbures liquides de type naphta, kérosène et/ou diesel et une fraction distillat sous vide, et

- ladite fraction distillat sous vide est au moins en partie envoyée au moins en partie dans l'étape (c) d'hydroconversion.

25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de séparation (d) comprend en outre au moins une distillation atmosphérique, dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation est (sont) fractionnée(s) par distillation atmosphérique en au moins une fraction distillat atmosphérique et au moins une fraction résidu atmosphérique.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape de séparation (d) comprend en outre au moins une distillation sous vide dans laquelle la ou les fraction(s) hydrocarbonée(s) liquide(s) obtenue(s) après séparation et/ou la fraction résidu atmosphérique obtenue après distillation atmosphérique est (sont) fractionnée(s) par

distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et au moins une fraction résidu sous vide.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel une partie de la fraction résidu sous vide est recyclée dans l'étape (c) d'hydroconversion.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 comprenant en outre une étape (e) de séparation des sédiments et des fines, dans laquelle au moins une partie des fractions résidu atmosphérique et/ou distillat sous vide et/ou résidu sous vide est soumise à une séparation des sédiments et des fines de catalyseur, en utilisant au moins un filtre, un système de centrifugation ou une décantation en ligne.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 comprenant en outre une étape de craquage catalytique (f), dans lequel au moins une partie de la fraction distillat sous vide et/ou de la fraction résidu sous vide, éventuellement préalablement soumise à l'étape de séparation des sédiments et des fines (e), est envoyée dans une section de craquage catalytique dans laquelle elle est traitée dans des conditions permettant la production d'une fraction gazeuse, une fraction essence, une fraction diesel et une fraction résiduelle.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 dans lequel le résidu atmosphérique et/ou le distillat sous vide et/ou le résidu sous vide obtenu(s) à l'issue de l'étape (d) de séparation, éventuellement préalablement soumis à l'étape (e) de séparation des sédiments et des fines, est (sont) mélangé(s) avec une ou plusieurs bases fluxantes choisies dans le groupe constitué par les huiles de coupe légère d'un craquage catalytique, les huiles de coupe lourde d'un craquage catalytique, le résidu d'un craquage catalytique, un kérosène, un gazole, un distillat sous vide et/ou une huile décantée.

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel ladite base fluxante est choisie parmi une partie de la fraction légère d'hydrocarbures de type kérosène ou gazole obtenue à l'issue de l'étape (b) de séparation, une partie de la fraction lourde d'hydrocarbures de type distillat sous vide obtenue à l'issue de l'étape (b) de séparation, et une partie de la fraction essence, de la fraction diesel et/ou de la fraction résiduelle obtenue(s) à l'issue de l'étape (f) de craquage catalytique.

16. Fioul utilisable dans le transport maritime, obtenu par le procédé tel que défini dans l'une ou l'autre des revendications 14 ou 15, ayant une teneur en soufre inférieure ou égale 0,5% en poids, de préférence inférieure ou égale 0,1% en poids.

5

17. Fioul selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il a une teneur en sédiments inférieure ou égale à 0,1% en poids.

18. Fioul selon l'une ou l'autre des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que sa
10 viscosité est comprise entre 1 cSt et 700 cSt à 50°C.