



(11) **EP 1 330 505 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
18.08.2010 Bulletin 2010/33

(21) Numéro de dépôt: **01974410.1**

(22) Date de dépôt: **28.09.2001**

(51) Int Cl.:
C10G 65/12 ^(2006.01) **C10G 69/00** ^(2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2001/003016

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/028989 (11.04.2002 Gazette 2002/15)

(54) **PROCEDE DE PRODUCTION DE DIESEL PAR HYDROCRAQUAGE A PRESSION MODEREE**

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON DIESEL DURCH DURCHSCHNITTSDRUCK-HYDROCKRAKEN

METHOD FOR PRODUCING DIESEL FUEL BY MODERATE PRESSURE HYDROCRACKING

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(30) Priorité: **05.10.2000 FR 0012736**

(43) Date de publication de la demande:
30.07.2003 Bulletin 2003/31

(73) Titulaire: **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• **MARION, Pierre**
F-92160 Antony (FR)

- **BENAZZI, Eric**
F-78400 Chatou (FR)
- **DUEE, Didier**
F-95610 Eragny Sur Oise (FR)
- **GUERET, Christophe**
F-69560 St Romain en Gal (FR)
- **BILLON, Alain**
F-78110 Le Vésinet (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 214 717 EP-A- 0 947 575
US-A- 3 185 639 US-A- 3 801 495
US-A- 5 558 766

EP 1 330 505 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un procédé avec hydrocraquage à pression modérée, pour la production de diesel de très haute qualité avec des rendements élevés.

[0002] L'invention concerne également un procédé incluant ledit procédé d'hydrocraquage et un procédé de craquage catalytique, ainsi que l'installation utilisable pour la mise en oeuvre dudit procédé.

[0003] L'industrie du raffinage doit dès maintenant trouver des schémas de raffinage pour s'adapter à la sévèrisation des normes concernant la qualité des carburants et qui seront en vigueur en Europe en 2005. La teneur maximale en soufre du diesel devra être d'au plus 50 ppm. Le point de distillation 95% (ASTM D-86) du diesel, actuellement de 360°C, sera probablement réduit, par exemple de 10°C, ce qui représenterait actuellement pour une raffinerie une diminution de 5% en volume de diesel produit. Il est également envisagé de diviser au moins par deux les teneurs en polyaromatiques actuelles qui sont d'environ 11 % massique actuellement. L'indice de cétane exigé serait parallèlement augmenté au-delà de 51, passant par exemple de la valeur actuelle de 51 à 52.

[0004] Dans le même temps, la demande en diesel ne cesse de croître et on s'attend à des accroissements de demande de près de 20% dans la décennie.

[0005] La distillation du brut ne suffisant pas à couvrir la production de diesel, on produit actuellement du diesel par des procédés d'hydrocraquage à haute pression (en général d'au moins 120 bars en pression partielle d'hydrogène) traitant des charges lourdes qui sont des charges présentant une température T_{95} le plus souvent de l'ordre de 500°C au moins, T_{95} étant la température du point 95% volume obtenu par distillation simulée (ASTM-D28 87). Les composés lourds sont craqués en composés plus légers, dont une partie se retrouve dans la coupe distillat moyen, (diesel et kérosène) de la distillation de l'hydrocraquage. De tels procédés à haute pression sont classiques.

[0006] Pour parvenir aux nouvelles normes, le diesel de distillation du brut devra subir une hydrodésulfuration profonde. Par ailleurs, l'hydrocraquage haute pression est une solution qui peut s'avérer onéreuse. On a donc recherché une solution plus avantageuse qui de plus, pourrait s'intégrer dans les unités actuelles pour utiliser au mieux les ressources existantes de la raffinerie.

[0007] Le procédé exposé dans la présente demande est un procédé d'hydrocraquage fonctionnant à des pressions modérées (au-delà de 70 bars et d'au plus 100 bars en pression partielle hydrogène) qui permet d'obtenir directement un diesel répondant aux spécifications 2005 à partir de charges relativement légères dans des conditions plus économiques que l'hydrocraquage haute pression.

[0008] Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement de charge hydrocarbonée brute comprenant les étapes suivantes :

- distillation atmosphérique de la charge hydrocarbonée brute, produisant au moins une fraction naphtha, au moins une fraction carburéacteur, au moins une fraction diesel et un résidu atmosphérique,
- distillation sous vide du résidu atmosphérique pour séparer au moins une fraction distillat légère, au moins une fraction distillat lourde et un résidu sous vide à point d'ébullition d'au moins 535°C,
- craquage catalytique d'au moins une fraction distillat lourde, éventuellement additionnée d'une partie au moins du résidu d'hydrocraquage,
- traitement de ladite fraction légère pour produire un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51, ledit procédé traitant des charges hydrocarbonées ayant une température T_5 comprise entre 250 et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C, ledit procédé comprenant un hydrotraitement produisant un effluent ayant une teneur en azote organique en-dessous de 10ppm puis un hydrocraquage à pression modérée avec un catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins une zéolite Y, au moins une matrice et une fonction hydro-déshydrogénante, ledit hydrocraquage opérant sous une pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, à une température d'au moins 320°C, avec un rapport volumique H_2 /charge d'au moins 200 NI/NI, une vitesse volumique horaire de 0,15-7h⁻¹, le procédé réalisant une conversion d'au moins 80% volume et l'effluent liquide obtenu par hydrocraquage étant distillé pour séparer le diesel.

[0009] De préférence, le résidu de distillation est recyclé dans le procédé après purge.

Les charges, l'hydrotraitement, l'hydrocraquage

[0010] Les charges traitées dans le procédé présentent un point T_5 compris entre 250 et 400°C et de préférence entre 280 et 370°C. Le point T_5 représente la température du point 5% volume obtenu par distillation simulée (ASTM-D28 87).

[0011] Généralement, les charges ont un point T_5 compris entre 320-400°C ou encore entre 320-370°C. Très avantageusement on peut ajouter à ces charges une fraction du diesel, par exemple du diesel lourd issu de la distillation atmosphérique du brut, qui présente le plus souvent un point T_5 de l'ordre d'au moins 280°C. Cette fraction diesel lourd peut tout aussi bien être obtenue directement dans le résidu atmosphérique.

[0012] Cette disposition (ajout de diesel) est particulièrement avantageuse. En effet, elle permet de traiter par un hydrotraitement suivi d'un hydrocraquage à pression modérée une partie lourde de la fraction diesel qui est chargée en composés azotés et soufrés les plus difficiles à hydrotraiter. Dès lors, un hydrotraitement conventionnel est utilisable pour traiter la fraction diesel res-

tante, et il n'est pas besoin d'investissement coûteux.

[0013] De plus, en traitant cette partie lourde du diesel dans le procédé selon l'invention, l'hydrodésulfuration de la fraction lourde est réalisée avec parallèlement une amélioration de ses qualités (indice de cétane supérieur à celui qui aurait été obtenu par hydrotraitement sévère seul).

[0014] Les charges utilisables présentent également une température T_{95} d'au plus 470°C, ou mieux d'au plus 450°C, ou mieux compris dans l'intervalle 390-430°C, T_{95} représentant la température du point 95% obtenu par distillation simulée (ASTM-D28 87).

[0015] On peut citer comme charges des distillats sous vide légers, une fraction légère d'un gazole sous vide (VGO) conventionnel (par exemple la moitié la plus légère), les gazoles atmosphériques lourds (HGO), les mélanges desdites charges ou encore des mélanges desdites charges avec au moins une fraction diesel par exemple provenant de la distillation du brut ou d'une unité de FCC (craquage catalytique).

[0016] Les charges hydrocarbonées traitées présentent généralement des teneurs en soufre de 0,2 à 4% massiques et en azote de 100-3500 ppm massiques. Elles sont donc généralement préalablement hydrotraitées avant d'être hydrocraquées de façon à abaisser les teneurs en azote organique (c'est-à-dire d'azote faisant partie de molécules organiques) en-dessous de 80 ppm, ou mieux de 50 ppm et de préférence en-dessous de 10 ppm, et les teneurs en soufre organique, (c'est-à-dire des sulfures faisant partie de molécules organiques) en-dessous de 200 ppm et de préférence en-dessous de 50 ppm. Ces charges hydrotraitées (dites propres) peuvent ensuite être soumises à l'hydrocraquage.

[0017] Les conditions de l'hydrotraitement sont généralement :

- pression de 5-25MPa, avec de préférence une pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, de préférence d'au moins 80 bars ou encore d'au moins 85 bars,
- température d'au moins 320°C, en général d'au moins 350°C et d'au plus 450°C le plus souvent, voire même d'au plus 430°C,
- rapport volumique H₂/charge d'au moins 100 NI/I, et le plus souvent entre 100-2000 NI/I ou encore 300-2000 NI/I,
- vitesse volumique horaire de 0,1-10h⁻¹, de préférence 0,15-7h⁻¹, et avantageusement 0,05-4h⁻¹.

[0018] La conversion réalisée dans l'hydrotraitement est généralement d'au moins 10% volume et inférieure à 40% en produit bouillant au-dessous de 350°C.

[0019] L'hydrotraitement peut être réalisé soit dans le réacteur d'hydrocraquage et dans au moins un lit précédant le premier lit du catalyseur d'hydrocraquage, dans

le sens de l'écoulement de la charge, soit dans un réacteur indépendant précédant le réacteur d'hydrocraquage. Il y a ou il n'y a pas de séparation intermédiaire des gaz régénérés par l'hydrotraitement. Le premier mode (même réacteur) sans séparation intermédiaire est préféré. Est comprise également dans le procédé une réalisation dans laquelle l'hydrotraitement est réalisé dans la raffinerie très en amont de l'hydrocraquage, des traitements intermédiaires pourront être également effectués.

[0020] La charge propre est, au moins en partie, en présence d'hydrogène mise au contact d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage dans les conditions opératoires suivantes :

- pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, de référence d'au moins 80 bars ou encore d'au moins 85 bars,
- température d'au moins 320°C, en général d'au moins 350°C et d'au plus 450°C le plus souvent, voire même d'au plus 430°C,
- rapport volumique H₂/charge d'au moins 200NI/NI et le plus souvent entre 300-2000NI/NI.
- Vitesse volumique horaire 0,15-7h⁻¹, de préférence 0,05-4h⁻¹.

[0021] Le procédé peut fonctionner avec ou sans recyclage du résidu de distillation de l'effluent d'hydrocraquage (fraction non convertie). Lorsqu'il y a recyclage, il est effectué vers le réacteur d'hydrocraquage s'il est séparé de celui d'hydrotraitement par exemple ou encore dans la charge entrant dans le réacteur où sont effectués l'hydrotraitement et l'hydrocraquage.

[0022] Dans ces conditions, au niveau du procédé dans sa globalité, la conversion en produits bouillant au-dessous de 350°C est d'au moins 80% volume, et plus généralement d'au moins 90% volume, ou encore d'au moins 95% volume.

Les catalyseurs d'hydrotraitement

[0023] Des catalyseurs classiques peuvent être utilisés, qui contiennent au moins un support amorphe et au moins un élément hydro-déshydrogénant (généralement au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble, et le plus souvent au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble).

[0024] De façon très avantageuse, un catalyseur d'hydrotraitement comprend au moins une matrice, au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, éventuellement au moins un élément promoteur déposé sur le catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium, éventuellement au moins un élément du groupe

VIIA (chlore, fluor préférés), et éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse préféré), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).

[0025] De façon générale, le catalyseur d'hydrotraitement contient :

- 5-40% poids d'au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble (%oxyde)
- 0-20% d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium (% oxyde), de préférence 0,1-20% ; avantageusement le bore et/ou le silicium sont présents, et éventuellement le phosphore.
- 0-20% d'au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple)
- 0-20% d'au moins un élément du groupe VIIA (fluor, chlore par exemple)
- 0-60% d'au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple)
- 0,1-95% d'au moins une matrice, et de préférence l'alumine

[0026] De préférence, ce catalyseur contient du bore et/ou du silicium comme élément promoteur, avec éventuellement en plus du phosphore comme autre élément promoteur. Les teneurs en bore, silicium, phosphore sont alors de 0,1-20%, de préférence 0,1-15%, encore plus avantageusement 0,1-10%.

[0027] Les matrices qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange sont à titre d'exemple non limitatif l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles (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. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ces formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma.

[0028] Le rôle de fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII non noble et VI de préférence choisi(s) parmi le molybdène, tungstène, nickel et cobalt. De préférence, ce rôle est assuré par la combinaison d'au moins un élément du Groupe VIII (Ni, Co) avec au moins un élément du groupe VIB (Mo, W).

[0029] Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore ; en effet il est connu dans l'art antérieur que ce composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

Dans un catalyseur préféré, la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique

entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

[0030] Un autre catalyseur d'hydrotraitement préféré qui contient du bore et/ou silicium (et de préférence du bore et du silicium), renferme généralement en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur au moins un métal choisi dans les groupes suivants et avec les teneurs suivantes :

- 3 à 60%, de préférence de 3 à 45% et de manière encore plus préférée de 3 à 30% d'au moins un métal du groupe VIB

et éventuellement,

- 0 à 30%, de préférence de 0 à 25% et de manière encore plus préférée de 0 à 20% d'au moins un métal du groupe VIII,

le catalyseur renfermant en outre au moins un support choisi dans les groupes suivants avec les teneurs suivantes :

- 0 à 99%, avantageusement 0,1 à 99%, de préférence de 10 à 98% et de manière encore plus préférée de 15 à 95% d'au moins une matrice amorphe ou mal cristallisée,

le dit catalyseur étant caractérisé en ce qu'il renferme en outre,

- 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% de bore et/ou 0,1 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% de silicium.

et éventuellement,

- 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% de phosphore,

et éventuellement encore,

- 0 à 20%, de préférence de 0,1 à 15% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 10% d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.

D'une façon générale, on préfère les formules ayant les rapports atomiques suivants:

- un rapport atomique métal du groupe VIII/métaux du groupe VIB compris entre 0 et 1,
- un rapport atomique B/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 3,

- un rapport atomique Si/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 1,5,
- un rapport atomique P/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 1,
- un rapport atomique élément du groupe VIIA/métaux du groupe VIB compris entre 0,01 et 2.

[0031] Un tel catalyseur présente une activité en hydrogénation des hydrocarbures aromatiques et en hydrodézazotation et en hydrodésulfuration plus importante que les formules catalytiques sans bore et/ou silicium, et présente également une activité et une sélectivité en hydrocraquage plus importante que les formules catalytiques connues dans l'art antérieur. Le catalyseur avec bore et silicium est particulièrement intéressant. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semble que cette activité particulièrement élevée des catalyseurs avec du bore et du silicium est due au renforcement de l'acidité du catalyseur par la présence conjointe du bore et du silicium sur la matrice ce qui induit d'une part une amélioration des propriétés hydrogénante, hydrodésulfurante, hydrodézazotante et d'autre part une amélioration de l'activité en hydrocraquage par rapport aux catalyseurs utilisés habituellement dans les réactions d'hydro-raffinage d'hydroconversion.

[0032] Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formé par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

[0033] Un autre type de catalyseur particulièrement intéressant (notamment en activité améliorée) en hydrotraitement, renferme une zéolithe Y partiellement amorphe qui sera décrit ultérieurement dans les catalyseurs d'hydrocraquage.

[0034] Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs utilisés dans le procédé selon la présente invention sont de préférence soumis préalablement à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques 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.

[0035] Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Les catalyseurs d'hydrocraquage

[0036] Un catalyseur préféré comprend au moins une zéolithe Y, au moins une matrice et une fonction hydrodéshydrogénante. Eventuellement, il peut également contenir au moins un élément choisi parmi le bore, le phosphore et le silicium, au moins un élément du G VIIA (chlore, fluor par exemple), au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple), au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple).

[0037] Le catalyseur renferme au moins une matrice minérale poreuse ou mal cristallisée de type oxyde. On peut citer à titre d'exemple non limitatif les alumines, les silices, les silice-alumines, les aluminates, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, le silice-magnésie, le zircon, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélange.

[0038] La fonction hydrodéshydrogénante est généralement assurée par au moins un élément du groupe VI B (par exemple molybdène et/ou tungstène) et/ou au moins un élément du groupe VIII non noble (par exemple cobalt et/ou nickel) de la classification périodique des éléments. Un catalyseur préféré contient essentiellement au moins un métal du groupe VI, et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, la zéolithe Y et de l'alumine. Un catalyseur encore plus préféré contient essentiellement du nickel, du molybdène, une zéolithe Y et de l'alumine.

[0039] Le catalyseur renferme éventuellement au moins un élément choisi dans le groupe formé par le bore, le silicium et le phosphore. De façon avantageuse, le catalyseur renferme éventuellement au moins un élément du groupe VIIA, de préférence le chlore et le fluor, éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple).

[0040] Le bore, le silicium et/ou le phosphore peuvent être dans la matrice, la zéolithe ou sont de préférence déposés sur le catalyseur et alors principalement localisés sur la matrice. Un catalyseur préféré contient du B et/ou Si comme élément promoteur déposé avec de préférence en plus du phosphore promoteur. Les quantités introduites sont de 0,1-20% poids de catalyseur calculé en oxyde.

[0041] L'élément introduit, et en particulier le silicium, principalement localisé sur la matrice du support peut être caractérisé par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique.

[0042] D'une façon générale, un catalyseur préféré d'hydrocraquage renferme avantageusement :

- 0,1-80% poids de zéolithe Y
- 0,1-40% poids d'au moins un élément des groupes VIB et VIII (% oxyde)

- 0,1-99,8% poids de matrice (% oxyde)
- 0-20% poids d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par P, B, Si (% oxyde), de préférence 0,1-20%
- 0-20% poids d'au moins un élément du groupe VIIA, de préférence 0,1-20%
- 0-20% poids d'au moins un élément du groupe VIIB, de préférence 0,1-20%
- 0-60% poids d'au moins un élément du groupe VB, de préférence 0,1-60%

[0043] En ce qui concerne le silicium, dans la fourchette 0-20% il n'est compté que le silicium ajouté et non celui de la zéolite.

[0044] La zéolite peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

[0045] Différents zéolites Y peuvent être utilisées.

[0046] Une zéolithe acide H-Y particulièrement avantageuse est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire global $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 6 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 50 : une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre $24,58 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m et de manière préférée entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et $24,26 \times 10^{-10}$ m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g et de préférence supérieure à 550 m²/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, et avantageusement, la zéolithe présente une répartition poreuse, déterminée par physiosorption d'azote, comprenant entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m, et entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre supérieur à 80×10^{-10} m et généralement inférieur à 1000×10^{-10} m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20×10^{-10} m.

[0047] Un catalyseur préféré utilisant ce type de zéolite renferme une matrice, au moins une zéolithe Y désaluminée et possédant un paramètre cristallin compris entre 2,424 nm et 2,455 nm de préférence entre 2,426 et 2,438 nm, un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global supérieur à 8, une teneur en cations des métaux alcalino-terreux ou alcalins et/ou des cations des terres rares telle que le rapport atomique ($n \times \text{M}^{n+}$)/Al est inférieur à 0,8 de préférence inférieur à 0,5 ou encore à 0,1, une surface spé-

cifique déterminée par la méthode B.E.T supérieure à 400 m²/g de préférence supérieure à 550m²/g, et une capacité d'adsorption d'eau à 25°C pour une valeur P/Po de 0,2, supérieure à 6% poids, ledit catalyseur comprenant également au moins un métal hydro-déshydrogénant, et du silicium déposé sur le catalyseur.

[0048] Dans un mode de réalisation avantageux selon l'invention, il est utilisé pour l'hydrocraquage un catalyseur comprenant une zéolithe Y partiellement amorphe.

[0049] On entend par zéolithe Y partiellement amorphe, un solide présentant :

- i/ un taux de pic qui est inférieur à 0,40 de préférence inférieur à environ 0,30
- ii/ une fraction cristalline exprimée par rapport à une zéolithe Y de référence sous forme sodique (Na) qui est inférieure à environ 60%, de préférence inférieure à environ 50%, et déterminée par diffraction des rayons X.

[0050] De préférence, les zéolites Y partiellement amorphes, solides entrant dans la composition du catalyseur selon l'invention présentent l'une au moins (et de préférence toutes) des autres caractéristiques suivantes :

- iii/ un rapport Si/Al global supérieur à 15, de préférence supérieur à 20 et inférieur à 150,
- iv/ un rapport Si/Al^{IV} de charpente supérieur ou égal au rapport Si/Al global,
- v/ un volume poreux au moins égal à 0,20 ml/g de solide dont une fraction, comprise entre 8% et 50%, est constituée de pores ayant une diamètre d'au moins 5 nm (nanomètre) soit 50 Å.
- vi/ une surface spécifique de 210-800 m²/g, de préférence 250-750 m²/g et avantageusement 300-600 m²/g

[0051] Les taux de pics et les fractions cristallines sont déterminés par diffraction des rayons X, en utilisant une procédure dérivée de la méthode ASTM D3906-97 « Détermination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type-Containing Materials ». On pourra se référer à cette méthode pour les conditions générales d'application de la procédure et, en particulier, pour la préparation des échantillons et des références.

[0052] Un diffractogramme est composé des raies caractéristiques de la fraction cristallisée de l'échantillon et d'un fond, provoqué essentiellement par la diffusion de la fraction amorphe ou microcristalline de l'échantillon (un faible signal de diffusion est lié à l'appareillage, air, porte-échantillon, etc.) Le taux de pics d'une zéolithe est le rapport, dans une zone angulaire prédéfinie (typiquement 8 à 40° 2 θ lorsqu'on utilise le rayonnement K α du

cuivre, $1 = 0,154 \text{ nm}$), de l'aire des raies de la zéolithe (pics) sur l'aire globale du diffractogramme (pics+fond). Ce rapport pics/(pics+fond) est proportionnel à la quantité de zéolithe cristallisée dans le matériau. Pour estimer la fraction cristalline d'un échantillon de zéolithe Y, on comparera le taux de pics de l'échantillon à celui d'une référence considérée comme 100% cristallisée (NaY par exemple). Le taux de pics d'une zéolithe NaY parfaitement cristallisée est de l'ordre de 0,55 à 0,60.

[0053] Le taux de pics d'une zéolithe USY classique est de 0,45 à 0,55, sa fraction cristalline par rapport à une NaY parfaitement cristallisée est de 80 à 95 %. Le taux de pics du solide faisant l'objet de la présente invention est inférieur à 0,4 et de préférence inférieur à 0,35. Sa fraction cristalline est donc inférieure à 70 %, de préférence inférieure à 60 %.

[0054] Les zéolites partiellement amorphes sont préparées selon les techniques généralement utilisées pour la désalumination, à partir de zéolites Y disponibles commercialement, c'est-à-dire qui présentent généralement des cristallinités élevées (au moins 80%). Plus généralement on pourra partir de zéolites ayant une fraction cristalline d'au moins 60%, ou d'au moins 70%.

[0055] Les zéolithes Y utilisées généralement dans les catalyseurs d'hydrocraquage sont fabriquées par modification de zéolithe Na-Y disponible commercialement. Cette modification permet d'aboutir à des zéolithes dites stabilisées, ultra-stabilisées ou encore désaluminées. Cette modification est réalisée par l'une au moins des techniques de désalumination, et par exemple le traitement hydrothermique, l'attaque acide. De préférence, cette modification est réalisée par combinaison de trois types d'opérations connues de l'homme de l'art : le traitement hydrothermique, l'échange ionique et l'attaque acide.

[0056] Une autre zéolite particulièrement intéressante est une zéolithe non désaluminée globalement et très acide.

[0057] Par zéolithe non désaluminée globalement on entend une zéolithe Y (type structural FAU, faujasite) selon la nomenclature développée dans "Atlas of zeolites structure types", W.M. Meier, D.H. Olson et Ch. Baerlocher, 4th revised Edition 1996, Elsevier. Le paramètre cristallin de cette zéolithe peut avoir diminué par extraction des aluminiums de la structure ou charpente lors de la préparation mais le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global n'a pas changé car les aluminiums n'ont pas été extraits chimiquement. Une telle zéolithe non désaluminée globalement a donc une composition en silicium et aluminium exprimée par le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ global équivalent à la zéolithe Y non désaluminée de départ. Les valeurs des paramètres (rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et paramètre cristallin sont données plus loin.). Cette zéolithe Y non désaluminée globalement peut être sous la forme hydrogène soit être au moins partiellement échangée avec des cations métalliques, par exemple à l'aide de cations des métaux alcalino-terreux et/ou des cations de métaux de terres rares de numéro atomiques 57 à 71 inclus. On

préférera une zéolithe dépourvue de terres rares et d'alcalino-terreux, de même pour le catalyseur.

[0058] La zéolithe Y non globalement désaluminée présente généralement un paramètre cristallin supérieur à 2,438 nm, un rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ global inférieur à 8, un rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de charpente inférieur à 21 et supérieur au rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ global. La zéolithe globalement non désaluminée peut être obtenue par tout traitement qui n'extrait pas les aluminium de l'échantillon, tel que par exemple le traitement à la vapeur d'eau, le traitement par SiCl_4 ...

[0059] Un autre type de catalyseur avantageux pour l'hydrocraquage contient une matrice oxyde amorphe acide de type alumine dopée par le phosphore, une zéolithe Y non désaluminée globalement et très acide et éventuellement au moins un élément du groupe VIIA et notamment le fluor.

[0060] L'invention n'est pas limitée aux zéolithes Y citées et préférées, mais d'autres types de zéolithes Y peuvent être utilisés dans ce procédé.

[0061] Préalablement à l'injection de la charge, le catalyseur est soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques 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.

[0062] Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

[0063] Lorsque les catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage sont dans le même réacteur ou dans deux réacteurs sans séparation intermédiaire, ils sont sulfurés dans le même temps.

La séparation et les produits

[0064] L'effluent liquide issu de l'hydrocraquage est ensuite distillé de façon à séparer une coupe naphta, une coupe diesel, éventuellement une coupe kérosène (qui peut être parfois incluse au moins en partie dans la coupe diesel), les gaz légers LPG. Il reste un résidu liquide qui peut-être avantageusement recyclé dans le procédé après purge généralement.

[0065] Il est bien évident que l'hydrogène a été également préalablement séparé de l'effluent liquide, qui a pu être ultérieurement strippé avant d'être distillé.

[0066] De façon inattendue, on a constaté qu'avec le procédé selon l'invention, on obtient directement des diesels de très bonnes qualités répondant aux spécifications et sans qu'aucun traitement supplémentaire (hydrodésulfuration sévère, hydrogénations...) ne soit nécessaire pour améliorer ses qualités.

[0067] Ainsi, le procédé permet de produire directement un diesel ayant un point de distillation 95% volume inférieur à 360°C, et généralement ce point est d'au plus 350°C voire d'au plus 340°C, ayant une teneur en soufre d'au plus 50 ppm, et généralement d'au plus 10 ppm, ayant un indice de cétane d'au moins 52 et le plus généralement d'au moins 54 et ayant de préférence une teneur en polyaromatiques d'au plus 6% pds et généralement d'au plus 1%, et de préférence un point d'écoulement inférieur à -10°C, et de préférence une teneur en aromatiques inférieure à 15% pds.

[0068] Il est également produit dans ce procédé un kérosène de bonne qualité ayant un point de fumée supérieur à 20 mm, de préférence supérieur à 22 mm, et ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm. Le kérosène peut-être éventuellement au moins en partie envoyé dans le pool diesel, selon les besoins de l'exploitant.

[0069] Il est tout à fait remarquable d'obtenir de telles qualités de diesel sans traitement ultérieur et pour un investissement bien moindre qu'un hydrocraquage à haute pression, tout en permettant la valorisation de charges "légères" de la raffinerie telles que les gazoles actuels qui, du fait de la sévrisation des spécifications, se retrouveront soit en excès soit devoir subir des traitements ultérieurs sévères.

[0070] En ce qui concerne les rendements en distillat moyen(kérosène + diesel) produit, ils se situent à au moins 60% volume, le plus souvent à au moins 65% volume. Les autres produits formés sont des gaz légers LPG (représentent au plus 10% pds et plus généralement au plus 5% pds) et du naphta (généralement au moins 20% volume).

Les figures

[0071] On décrira ci-après brièvement le procédé en se reportant aux figures. La figure 1 représente un mode de réalisation du procédé d'hydrocraquage à pression modérée. Les figures 2B, 2C, 3, 4 illustrent une intégration de ce procédé dans une installation de craquage catalytique, la figure 2A montrant l'art antérieur.

[0072] Le procédé d'hydrocraquage à pression modérée est schématisée figure 1. La charge à traiter entre par la conduite 1, elle est sur cette figure, additionnée du recyclage du résidu d'hydrocraquage par la conduite 2 et d'hydrogène par la conduite 3. Elle passe à travers un échangeur de chaleur 4 en mélange avec l'hydrogène recyclé amené par la conduite 5, puis à travers un réchauffeur 6 avant d'être introduite dans le réacteur (ou la zone) 7 d'hydrocraquage à pression modérée contenant éventuellement en amont la ou les zones d'hydrotraitement.

[0073] Le réacteur 7 contient au moins un lit catalytique 8 d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage. De préférence, il peut contenir en amont du premier lit 8 au moins un catalyseur d'hydrotraitement. L'effluent liquide issu du réacteur et sortant par la conduite 9 passe par l'échan-

neur 4 puis dans un séparateur gaz-liquide 10 séparant l'hydrogène qui est recyclé par la conduite 5 vers le réacteur 7 d'hydrocraquage.

[0074] L'effluent liquide séparé sortant par la conduite 11 est envoyé de préférence dans un strippeur 12 qui sépare du naphta et des gaz légers par la conduite 13 et un effluent résultant sortant par la conduite 14 est distillé dans la colonne 15 de distillation atmosphérique. Cet agencement illustre schématiquement un mode de réalisation de la distillation. Toute autre disposition connue de l'homme du métier aboutissant à séparer les mêmes produits convient aussi.

[0075] Il est ainsi obtenu un diesel évacué par la conduite 16 et un résidu recyclé par la conduite 2 au réacteur d'hydrocraquage, hormis la purge par la conduite 17. Eventuellement, un kérosène est obtenu.

[0076] Ainsi, la zone de séparation des produits sépare un résidu d'hydrocraquage à point d'ébullition supérieur à au moins 535°C, et comporte une conduite de purge dudit résidu et éventuellement une conduite de recyclage dudit résidu purgé vers la zone ou le réacteur d'hydrocraquage.

[0077] Pour faciliter la lecture de la figure, on n'a pas représenté les compresseurs et utilités qui sont connus de l'homme du métier.

[0078] Le procédé d'hydrocraquage ici décrit peut très avantageusement être intégré dans la raffinerie au niveau d'un procédé de craquage catalytique (en général FCC : craquage catalytique en lit fluidisé).

[0079] Il en résulte un procédé combiné produisant à la fois du diesel de bonne qualité et du naphta (en vue de la production d'essence).

[0080] L'invention concerne également une installation pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit.

35 Cette installation comporte :

- une colonne de distillation d'une charge hydrocarbonée permettant de séparer au moins une fraction ayant une température T_5 comprise entre 250°C et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C,
- au moins une zone d'hydrotraitement de ladite charge ou de ladite fraction ,
- au moins une zone d'hydrocraquage à pression modérée de ladite fraction, ladite pression étant supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars,
- au moins une zone de séparation des produits permettant d'obtenir un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51.

[0081] Dans une réalisation plus particulière montrée ci-après, l'installation comporte :

- une colonne de distillation atmosphérique de ladite charge brute pour séparer au moins du naphta, du diesel et un résidu atmosphérique,
- une colonne de distillation sous vide pour traiter ledit résidu atmosphérique, et pour séparer au moins une

- fraction distillat sous vide et un résidu sous vide,
- installation dans laquelle la colonne de distillation atmosphérique ou la colonne de distillation sous vide comporte au moins une conduite récupérant une fraction ayant une température T_5 comprise entre 250°C et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C,
- l'installation comporte également au moins une zone d'hydrotraitement de ladite fraction suivie d'au moins une zone d'hydrocraquage à pression modérée et d'au moins une zone de séparation des produits et permettant d'obtenir un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51.

[0082] Pour mieux comprendre l'invention et son intérêt, il a été schématisé figure 2A l'art antérieur et figure 2B l'invention, et on décrira le procédé de l'invention à l'aide de ces figures.

[0083] La figure 2A représente une installation actuelle. La charge hydrocarbonée brute (ou pétrole brut) qui arrive par la conduite 20 est distillée dans la colonne atmosphérique 21. Il est séparé une (on comprendra par ce terme généralement aussi au moins une) fraction naphta (conduite 22), une fraction carburacteur (conduite 23), une fraction diesel (conduite 24).

[0084] Le résidu atmosphérique sortant par la conduite 25 est distillé sous vide dans la colonne 26 de distillation sous vide. Il est séparé une fraction distillat sous vide (conduite 27) et il reste un résidu sous vide (conduite 28).

[0085] Ledit distillat sous vide est envoyé dans une unité de craquage catalytique 28 (en général en lit fluidisé) qui par ce procédé produit, entre autres, du naphta évacué par la conduite 29, une fraction de type diesel fortement aromatique (light cycle oil LCO) évacuée par la conduite 30, et un "slurry" ou résidu sortant par la conduite 31.

[0086] Le plus souvent, le résidu sous vide est traité dans une unité de viscoréduction 39, qui produit, entre autres, du naphta (conduite 40) et du diesel (conduite 41) qui sont de faible qualité. Le résidu de viscoréduction (conduite 42) n'est utilisable que comme fuel ainsi que le slurry, une partie du LCO pouvant servir à fluxer ce fuel.

[0087] La figure 2B montre le procédé et l'installation selon l'invention, associant un hydrocraquage à pression modérée et un craquage catalytique.

[0088] On reconnaît les repères de la figure 2A, et pour ne pas alourdir le schéma on n'a pas représenté le viscoréducteur, mais il est généralement présent dans l'installation.

[0089] L'installation selon l'invention (figure 2B) comprend en plus de celle de l'art antérieur (figure 2A), l'unité d'hydrocraquage 32 à pression modérée qui reçoit une fraction légère issue de la distillation sous vide amenée dans la conduite 33.

[0090] L'unité 32 comprend le(s) réacteur(s) ou zone(s) d'hydrocraquage à pression modérée et les sépara-

tions associées permettant de sortir entre autres, par une conduite 34 un diesel de haute qualité, par la conduite 35 un naphta et par une conduite 36 la purge du résidu d'hydrocraquage. Habituellement, l'unité 32 comprend également une zone d'hydrotraitement avant hydrocraquage.

[0091] Le résidu d'hydrocraquage peut au moins en partie être envoyée au craquage catalytique (unité 28) mais sans que ce soit obligatoire. La purge du procédé d'hydrocraquage est avantageusement envoyée à l'unité 28.

[0092] On n'a pas représenté ici le recyclage du résidu purgé vers la zone d'hydrocraquage, ou vers le réacteur d'hydrocraquage comportant également la zone d'hydrotraitement. Recyclage et passage de la purge en FCC peuvent se faire séparément ou ensemble.

[0093] Dans le cadre du procédé selon l'invention, tel qu'illustré par exemple figure 2B avec un FCC, lors de la distillation atmosphérique le point de coupe pour la coupe diesel distillée (conduite 24) est choisi par l'exploitant.

[0094] Le résidu atmosphérique, qui contient donc au moins une partie du gazole atmosphérique lourd, est distillé sous vide en au moins une fraction (distillat) légère et au moins une fraction (distillat) lourde, et il reste un résidu sous vide.

[0095] Ladite fraction légère à traiter par hydrocraquage présente une température T_5 qui est comprise entre 250 et 400°C et une température T_{95} qui est d'au plus 470°C. C'est un gazole sous vide léger (LVGO). Le point d'ébullition final est choisi par l'exploitant selon la colonne à sa disposition et selon la valorisation souhaitée par les produits. Ladite fraction légère présente les autres caractéristiques des charges hydrocarbonées traitées par le procédé selon l'invention et précédemment décrits.

[0096] D'une façon générale, ce traitement de distillat sous vide léger par hydrocraquage à pression modérée peut-être mis en oeuvre lorsque la production et/ou la qualité du diesel veulent être augmentées, peu importe le type de traitement réservé aux distillat(s) lourd(s) et résidu de la distillation sous vide.

[0097] Dans un autre mode de réalisation, au lieu de fractionner le résidu atmosphérique en fraction(s) légères(s) et lourde(s) par distillation sous vide, et d'envoyer la (les) fraction(s) légère(s) en hydrocraquage, on prend (si le type de colonne le permet) la coupe gazole lourd ayant sensiblement les mêmes températures T_5 et T_{95} au niveau de la distillation atmosphérique. Ce mode est illustré figure 2C où on reconnaît les repères des figures précédents et où la charge à l'unité 32 est un gazole atmosphérique amené par la conduite 37. Dans cette figure, la conduite 33 n'existe plus. Dans ce cas, le résidu atmosphérique bouillant au-dessus du gazole lourd est distillé sous vide, la distillation sous vide produit également un résidu et au moins une fraction distillat sous vide appelée ici lourde.

[0098] Le résidu de distillation sous vide (conduite 38) qui présente généralement une température T_5 d'au

moins 535°C, d'au moins 550°C de préférence, voire d'au moins 565°C ou 570°C, peut être soumis par exemple à une viscoréduction (montré figure 1) ou à une hydroconversion de résidu ou un cokage.

[0099] Dans tous les cas, au moins une fraction distillat sous vide dite lourde, située entre la fraction légère ayant une température T_{95} d'au plus 470°C, et le résidu sous vide, est soumise au craquage catalytique.

[0100] La figure 3 représente une installation et un procédé dans lesquels la fraction lourde issue de la distillation sous vide et qui est soumise au craquage catalytique, est, avant ledit craquage, soumise à un hydrotraitement dans une zone 43. Les références des précédentes figures sont reprises ici.

[0101] Cet hydrotraitement avant le FCC se déroule en présence d'au moins un catalyseur amorphe. Tous les catalyseurs conventionnels d'hydrotraitement sont utilisables. On citera les catalyseurs contenant au moins un élément du groupe VIII non noble (Co, Ni par exemple) et au moins un élément du groupe VIB (Mo, W par exemple) déposés sur un support à base de préférence d'alumine ou de silice-alumine. La particularité de cette étape réside dans ses conditions opératoires : une pression partielle d'hydrogène entre 25 et 90 bars, de préférence inférieure à 85 bars, ou encore inférieure à 80 bars, ou encore inférieure à 70 bars, et une température de 350-450°C, de préférence 370-430°C ajustées de façon à maintenir une conversion d'au moins 10% et de préférence inférieure à 40% en produits bouillant au-dessous de 350°C et de préférence 15-30%.

[0102] Il est ainsi produit un naphta (conduite 44) et un diesel (conduite 45) mais de qualité moyenne et destiné soit à un usage de fuel domestique soit au pool diesel.

[0103] L'effluent hydrotraité passe ensuite dans l'unité de craquage catalytique 28.

[0104] Sur la figure 4, on a schématiquement représenté un apport de fraction diesel lourd dans l'unité 32 où est réalisé l'hydrocraquage à pression modérée. Dans cette réalisation, il est obtenu à la distillation atmosphérique, en plus des coupes naphta (conduite 22), kérosène (conduite 23), une fraction diesel léger LGO (conduite 46) et une fraction diesel lourd HGO (conduite 47). Cette fraction diesel lourd est envoyée dans l'unité 32 où elle subira un hydrotraitement puis un hydrocraquage à pression modérée.

[0105] Ainsi, la présente demande décrit un procédé de production de diesel et de naphta, la production de diesel étant effectuée par un procédé d'hydrocraquage à pression modérée tel qu'exposé ci-dessus, et la production de naphta étant obtenue essentiellement par craquage catalytique. De préférence, la purge d'hydrocraquage est envoyée en craquage catalytique.

[0106] On a exposé une réalisation préférée de ce type de procédé, mais d'autres réalisations, autres agencements des procédés pour atteindre le même but sont possibles.

[0107] Pour illustrer l'intérêt de l'invention, il est ci-après chiffré la production d'un schéma de raffinage ac-

tuel, d'un schéma actuel pour une production de diesel aux spécifications 2005 et d'un schéma selon l'invention. Dans le schéma de la figure 2A (schéma actuel spécifications 2000) pour un traitement de 10 Mt/an de brut de mer du Nord, on a (schéma 1) :

- naphta 3,17 Mt/an
- carburateur 0,73 Mt/an
- Diesel 2,32 Mt/an
- 10 - Fuel domestique 1,5 Mt/an
- Fuel à partir d'un résidu 565°C+ soumis à une viscoréduction : 1,42 Mt/an de fuel 40 cst (dilué par LCO et incluant slurry)

15 **[0108]** Le diesel a un indice de cétane de 49 et une teneur en soufre de 2100 ppm. Pour être aux spécifications (cétane 51 et soufre 350 ppm), il doit subir une désulfuration classique.

20 **[0109]** Sans changement dans le schéma de raffinerie, mais avec des qualités diesel aux spécifications 2005 (point 95% pris à 340°C), on a (schéma 2) :

- naphta 3,32 Mt/an
- coupe carburéacteur 0,82 Mt/an
- 25 - diesel 2,13 Mt/an
- Fuel domestique 1,36 Mt/an
- Fuel 40cst à partir du résidu 565°C+ 1,43 Mt/an

30 **[0110]** Le diesel a un indice de cétane de seulement 48 et doit donc subir une hydrodésulfuration et une hydrogénation extrêmement sévères qu'il n'est pas possible de réaliser dans les unités actuelles.

35 **[0111]** Le pool naphta aurait une teneur en soufre de 270 ppm massiques, ce qui nécessiterait des traitements ultérieurs sévères pour la réduire à 10-50 ppm massiques. Aussi, pour éviter des investissements coûteux, la fraction naphta issue du FCC sera traitée séparément en hydrodésulfuration sévère, avec pour inconvénient d'abaisser l'indice d'octane. Les autres fractions naphta (par exemple issues du viscoréducteur, de la distillation du brut...) seront envoyées au reforming et éventuellement une unité d'isomérisation après hydrotraitement.

40 **[0112]** L'addition au schéma 2 précédant d'un hydrotraitement avant le craquage catalytique (tel que montré figure 3 mais sous hydrocraquage) a pour conséquence (schéma 3) :

- naphta 3,06 Mt/an
- 50 - carburéacteur 0,84 Mt/an
- diesel 2,57 Mt/an
- fuel domestique 1,40 Mt/an
- fuel 40 cst à partir du résidu 565°C+ 1,36 Mt/an

55 **[0113]** Le cétane du diesel reste à environ 48. Le naphta de FCC a une teneur de 15 ppm en soufre, et dans le pool naphta la teneur en soufre peut alors être abaissée

aussi bas que 5,5 ppm environ, et ce sans perte d'octane sensible.

[0114] Avec un schéma 4 préféré selon l'invention (figure 3) incluant l'hydrocraquage à pression modérée, on obtient (schéma 4) :

- naphta	2,90 Mt/an
- carburateur	0,86 Mt/an
- diesel	2,82 Mt/an
- fuel domestique	1,44 Mt/an
- fuel 40 cst	1,34 Mt/an

[0115] Dans ce cas, la distillation sous vide sépare, une fraction légère 350-410°C, une fraction lourde 410-565°C et un résidu 565°C+.

[0116] En hydrocraquage, la conversion est quasi-complète ($\geq 98\%$), la consommation en H₂ de 1,85%pds, la pression est de 90 bars ppH₂.

Le diesel obtenu :

point 95%	340°C
point d'éclair	>60°C
cétane	56
soufre	<10 ppm
polyaromatiques	<1%pds

[0117] La comparaison de ces chiffres montre l'excellente qualité du diesel obtenu par un schéma selon l'invention, qualité jamais atteinte directement auparavant.

[0118] Par rapport à un hydrocraquage classique, pour des mêmes qualités de produit, on a pu réaliser une économie de 50 bars en pression d'hydrogène, ce qui abaisse considérablement les coûts.

[0119] En termes de productivité, les quantités des produits sont similaires à celles du schéma 3, mais par contre la comparaison avec le schéma 2 (raffinerie actuelle mise aux spécifications 2005) montre des gains importants, pour la même quantité de pétrole brut en :

diesel	+32,4%
kérosène	4,9%

[0120] On a ainsi pu ajuster la balance diesel/naphta vers plus de diesel de haute qualité, tout en réduisant quelque peu la production de fuel 40cst (-6,3%) adaptant ainsi la raffinerie aux besoins du marché. De plus, l'unité de FCC ne travaillant pas à pleine capacité, l'exploitant pourra très avantageusement introduire un supplément de charge apte à être traité en FCC (tel qu'un résidu atmosphérique). Cette addition sera réalisée de préférence dans la charge entrant dans la colonne de distillation sous vide (traits pointillés sur la figure 3).

Revendications

1. Procédé de traitement de charge hydrocarbonée brute comprenant les étapes suivantes :

5

- distillation atmosphérique de la charge hydrocarbonée brute, produisant au moins une fraction naphta, au moins une fraction carburéacteur, au moins une fraction diesel et un résidu atmosphérique,

10

- distillation sous vide du résidu atmosphérique pour séparer au moins une fraction distillat légère, au moins une fraction distillat lourde et un résidu sous vide à point d'ébullition d'au moins 535°C,

15

- craquage catalytique d'au moins une fraction distillat lourde, éventuellement additionnée d'une partie au moins du résidu d'hydrocraquage,

20

- traitement de ladite fraction légère pour produire un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51, ledit procédé traitant des charges hydrocarbonées ayant une température T₅ comprise entre 250 et 400°C et une température T₉₅ d'au plus 470°C, ledit procédé comprenant un hydrotraitement produisant un effluent ayant une teneur en azote organique en-dessous de 10ppm puis un hydrocraquage à pression modérée avec un catalyseur d'hydrocraquage comprenant au moins une zéolite Y, au moins une matrice et une fonction hydro-déshydrogénante, ledit hydrocraquage opérant sous une pression partielle d'hydrogène supérieure à 70 bars et d'au plus 100 bars, à une température d'au moins 320°C, avec un rapport volumique H₂/charge d'au moins 200 NI/NI, une vitesse volumique horaire de 0,15-7h⁻¹, le procédé réalisant une conversion d'au moins 80% volume et l'effluent liquide obtenu par hydrocraquage étant distillé pour séparer le diesel.

25

30

35

40

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le résidu d'hydrocraquage est recyclé après purge dans le procédé.

45

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la purge de l'hydrocraquage à pression modérée est soumise au craquage catalytique.

50

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la conversion est d'au moins 95 % volume.

55

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel, avant d'être soumise au craquage catalytique, la fraction distillat sous vide lourde est hy-

drotraitee sous une pression partielle d'hydrogene de 25-90 bars, à une température de 350-430°C, avec une conversion d'au moins 10% et inférieure à 40% volume en produits bouillant au-dessous de 350°C.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résidu sous vide est soumis à un traitement par un procédé choisi dans le groupe formé par les procédés de viscoréduction, les procédés d'hydroconversion de résidu, les procédés de coka-ge.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le diesel obtenu présente un point 95% d'au plus 340°C, une teneur en soufre d'au plus 10 ppm et un indice de cétane d'au moins 54.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la distillation atmosphérique produit également une coupe gazole atmosphérique lourd, ladite coupe étant également traitée par le procédé selon l'une des revendications précédentes avec ladite fraction légère.
9. Installation pour la production de diesel à partir d'une charge hydrocarbonée brute comportant :
- une colonne de distillation atmosphérique de ladite charge brute pour séparer au moins du naphta, du diesel et un résidu atmosphérique,
 - une colonne de distillation sous vide pour traiter ledit résidu atmosphérique, et pour séparer au moins une fraction distillat sous vide et un résidu sous vide,
 - installation dans laquelle la colonne de distillation atmosphérique ou la colonne de distillation sous vide comporte au moins une conduite récupérant une fraction ayant une température T_5 comprise entre 250°C et 400°C et une température T_{95} d'au plus 470°C,
 - l'installation comporte également au moins une zone d'hydrotraitement de ladite fraction, suivie d'au moins une zone d'hydrocraquage à pression modérée, et d'au moins une zone de séparation des produits permettant d'obtenir un diesel ayant un point de distillation 95% inférieur à 360°C, une teneur en soufre d'au plus 50 ppm et un indice de cétane supérieur à 51,
 - et une zone craquage catalytique pour traiter au moins une fraction de distillat sous vide située entre la fraction ayant une température T_{95} d'au plus 470°C et le résidu sous vide.
10. Installation selon la revendication 9 dans laquelle la zone de séparation des produits sépare un résidu d'hydrocraquage à point d'ébullition supérieur à au moins 535°C, et comporte une conduite de purge

du dit résidu et éventuellement une conduite de recyclage du dit résidu purgé vers la zone ou le réacteur d'hydrocraquage.

- 5 11. Installation selon l'une des revendications 9 à 10 comportant une conduite amenant la purge à la zone de craquage catalytique.
- 10 12. Installation selon l'une des revendications 9 à 11 comportant une zone d'hydrotraitement avant la zone de craquage catalytique.

Claims

- 15 1. A process for treatment of crude hydrocarbonated feed comprising the following steps :
- atmospheric distillation of the crude hydrocarbonated feed, producing at least one naphta fraction, at least one kerosene fraction, at least one diesel fraction and an atmospheric residue,
 - vacuum distillation of the atmospheric residue to separate at least one light distillate fraction, at least one heavy distillate fraction and a vacuum residue with a boiling point of more than at least 535°C ,
 - catalytic cracking of at least one heavy distillate fraction, optionally added with at least a part of the hydrocracking residue,
 - treatment of said light fraction for producing a diesel having a 95% distillation point of less than 360°C, a sulphur content of at most 50 ppm and a cetane number of more than 51, said process treating hydrocarbon feeds with a T_5 temperature in the range 250°C to 400°C and a T_{95} temperature of at most 470°C, said process comprising hydrotreatment which produces an effluent having an organic nitrogen content below 10ppm followed by moderate pressure hydrocracking with a hydrocracking catalyst comprising at least one Y zeolite, at least one matrix and at least one hydro-dehydrogenating function, said hydrocracking being carried out at a hydrogen partial pressure of more than 70 bars and at most 100 bars, at a temperature of at least 320°C, with a H_2 /feed volume ratio of at least 200 NI/NI, and at an hourly space velocity of 0.15-7 h^{-1} , the process being carried out with a conversion of at least 80% by volume and the liquid effluent obtained by hydrocracking being distilled to separate the diesel.
2. A process according to claim 1, in which the hydrocracking residue is recycled to the process after purging.
3. A process according to any one of the preceding

claims, in which the moderate pressure hydrocracking purge undergoes catalytic cracking.

4. A process according to any one of the preceding claims, in which the conversion is at least 95% by volume. 5
5. A process according to any one of the preceding claims in which, before undergoing catalytic cracking, the heavy vacuum distillate is hydrotreated under a hydrogen partial pressure of 25-90 bars, at a temperature of 350-430°C, with a conversion of at least 10% and less than 40% by volume, to products boiling below 350°C. 10
6. A process according to any one of the preceding claims, in which the vacuum residue undergoes a treatment by a process selected from the group formed by visbreaking, residue hydroconversion, and coking processes. 15
7. A process according to any one of the preceding claims, in which the diesel obtained has a 95% point of at most 340°C, a sulphur content of at least 10 ppm and a cetane number of at least 54. 25
8. A process according to any one of the preceding claims, in which atmospheric distillation also produces a heavy atmospheric gasoil cut, said cut being also treated with the said light fraction by the process according to any one of the preceding claims. 30
9. A unit for producing diesel from a crude hydrocarbon feed, comprising: 35
- a column for atmospheric distillation of said crude feed to separate at least naphtha, diesel and an atmospheric residue;
 - a vacuum distillation column to treat said atmospheric residue, and to separate at least one vacuum distillate and a vacuum residue; 40
 - in which unit the atmospheric distillation column or vacuum distillation column comprises at least one line recovering a fraction with a T_5 temperature in the range 250°C to 400°C and a T_{95} temperature of at most 470°C; 45
 - the unit also comprising at least one zone for hydrotreating said fraction followed by at least one moderate pressure hydrocracking zone and at least one zone for separating products to obtain a diesel with a 95% distillation point of less than 360°C, a sulphur content of at most 50 ppm and a cetane number of more than 51 50
 - and a catalytic cracking zone for treating at least one vacuum distillate fraction located between the fraction with a T_{95} temperature of at most 470°C and the vacuum residue. 55

10. A unit according to claim 9, in which the product separation zone separates a hydrocracking residue with a boiling point of more than at least 535°C and comprises a purge line for said residue and optionally a line for recycling said purged residue towards the hydrocracking zone or reactor.

11. A unit according to any one of claims 9 to 10, comprising a line supplying the purge to the catalytic cracking zone.

12. A unit according to any one of claims 9 to 11, comprising a hydrotreatment zone prior to the catalytic cracking zone.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung einer Kohlenwasserstoffrohbeschickung, das die folgenden Schritte umfasst: 20

- atmosphärische Destillation der Kohlenwasserstoffrohbeschickung, wodurch mindestens eine Naphtafraktion, mindestens eine Düsentreibstofffraktion, mindestens eine Dieselfraktion und ein atmosphärischer Rückstand produziert werden,
- Vakuumdestillation des atmosphärischen Rückstands, um mindestens eine leichte Destillatfraktion, mindestens eine schwere Destillatfraktion und einen Vakuumrückstand mit einem Siedepunkt von mindestens 535 °C zu trennen,
- katalytisches Cracken mindestens einer schweren Destillatfraktion, der gegebenenfalls mindestens ein Teil des Hydrocrackingrückstands zugefügt wurde,
- Behandeln der leichten Fraktion, um einen Diesel mit einem 95%-Destillationspunkt kleiner als 360 °C, einem Schwefelgehalt von höchstens 50 ppm und einer Cetanzahl größer als 51 zu produzieren, wobei das Verfahren Kohlenwasserstoffbeschickungen behandelt, die eine Temperatur T_5 im Bereich zwischen 250 und 400 °C und eine Temperatur T_{95} von höchstens 470 °C haben, wobei das Verfahren eine Hydrobehandlung eines Abflusses umfasst, der einen Gehalt an organischem Stickstoff unterhalb von 10 ppm hat, dann Hydrocracken bei Normaldruck mit einem Hydrocrackingkatalysator, der mindestens einen Y-Zeoliten, mindestens eine Matrix und eine hydro-dehydrierende Funktion umfasst, wobei das Hydrocracken unter einem Wasserstoffpartialdruck von mehr als 70 Bar und höchstens 100 Bar, bei einer Temperatur von mindestens 320 °C, mit einem Verhältnis H_2 /Beschickung von mindestens 200 NI/NI, einer Raumgeschwindigkeit pro Stunde von 0,15-7 h^{-1} arbeitet, wobei das Verfahren eine

- Konversion von mindestens 80 Vol.-% durchführt und der durch Hydrocracken erhaltene flüssige Abfluss destilliert wird, um den Diesel zu abzutrennen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Hydrocrackingrückstand nach dem Spülen in das Verfahren recycelt wird. 5
 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Hydrocrackingspülstrom bei Normaldruck katalytischem Cracken unterzogen wird. 10
 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Konversion mindestens 95 Vol.-% beträgt. 15
 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die schwere Vakuumdestillatfraktion, bevor sie dem katalytischen Cracken unterzogen wird, unter einem Wasserstoffpartialdruck von 25 bis 90 Bar, bei einer Temperatur von 350 bis 430 °C, hydrobehandelt wird, mit einer Konversion von mindestens 10 % und weniger als 40 Vol.-% in Produkte, die unterhalb von 350 °C sieden. 20
 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Vakuumrückstand einer Behandlung durch ein Verfahren unterzogen wird, das aus der Gruppe gebildet aus Visbreakingverfahren, Verfahren zur Hydrokonversion von Rückständen, Verfahren zur Verkokung ausgewählt ist. 25
 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der erhaltene Diesel einen 95%-Punkt von höchstens 340 °C, einen Schwefelgehalt von höchstens 10 ppm und eine Cetanzahl von mindestens 54 aufweist. 30
 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die atmosphärische Destillation auch einen schweren atmosphärischen Gasölschnitt produziert, wobei der Schnitt auch durch das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit der leichten Fraktion behandelt wird. 35
 9. Anlage zur Produktion von Diesel ausgehend von einer Kohlenwasserstoffrohbeschickung, umfassend: 40
 - eine Säule zur atmosphärischen Destillation der Rohbeschickung, um mindestens Naphta, Diesel und einen atmosphärischen Rückstand abzutrennen, 45
 - eine Säule zur Vakuumdestillation, um den atmosphärischen Rückstand zu behandeln, und um mindestens eine Vakuumdestillatfraktion und einen Vakuumrückstand abzutrennen, 50
- Anlage, bei der die Säule zur atmosphärischen Destillation oder die Säule zur Vakuumdestillation mindestens eine Leitung umfasst, die eine Fraktion gewinnt, die eine Temperatur T_5 im Bereich zwischen 250 °C und 400 °C und eine Temperatur T_{95} von höchstens 470 °C hat, 55
- die Anlage umfasst außerdem mindestens eine Zone zur Hydrobehandlung der Fraktion, gefolgt von mindestens einer Zone zum Hydrocracken bei Normaldruck, und mindestens einer Zone zum Trennen der Produkte, die es ermöglicht, einen Diesel zu erhalten, der einen 95%-Destillationspunkt kleiner als 360 °C, einen Schwefelgehalt von höchstens 50 ppm und eine Cetanzahl größer als 51 hat,
 - und eine Zone zum katalytischen Cracken, um mindestens eine Vakuumdestillatfraktion zu behandeln, die zwischen der Fraktion, die eine Temperatur T_{95} von höchstens 470 °C hat, und dem Vakuumrückstand liegt.
10. Anlage nach Anspruch 9, wobei die Zone zum Trennen der Produkte einen Hydrocrackingrückstand mit einem Siedepunkt größer als mindestens 535 °C trennt und eine Leitung zum Spülen des Rückstands und gegebenenfalls eine Leitung zum Recyceln des gespülten Rückstands zur Hydrocrackingzone oder zum Hydrocrackingreaktor umfasst.
 11. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 10, die eine Leitung umfasst, die den Spülstrom zur Zone zum katalytischen Cracken befördert.
 12. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 11, die Zone zur Hydrobehandlung vor der Zone zum katalytischen Cracken umfasst.

FIG.1

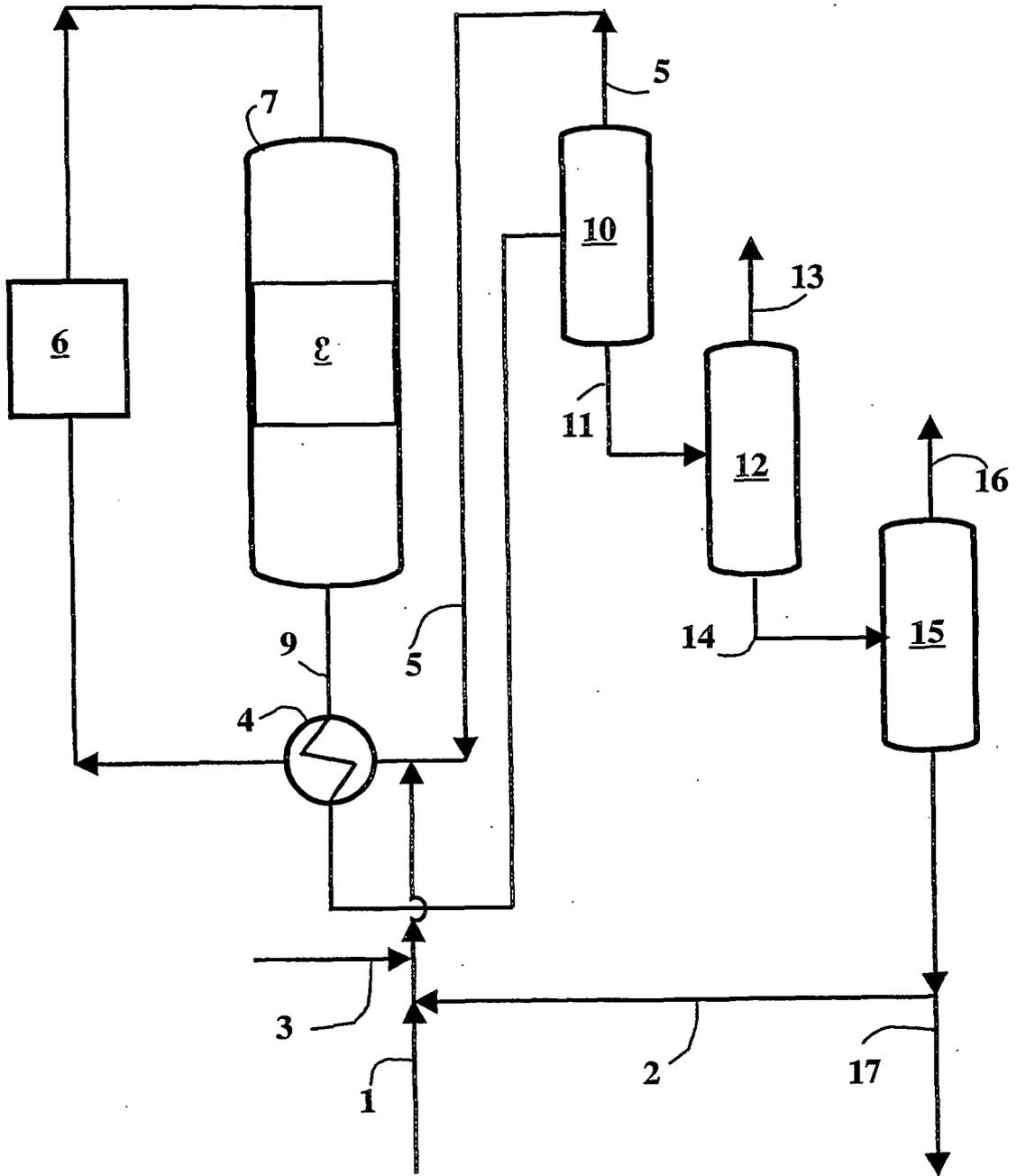


FIG.2A

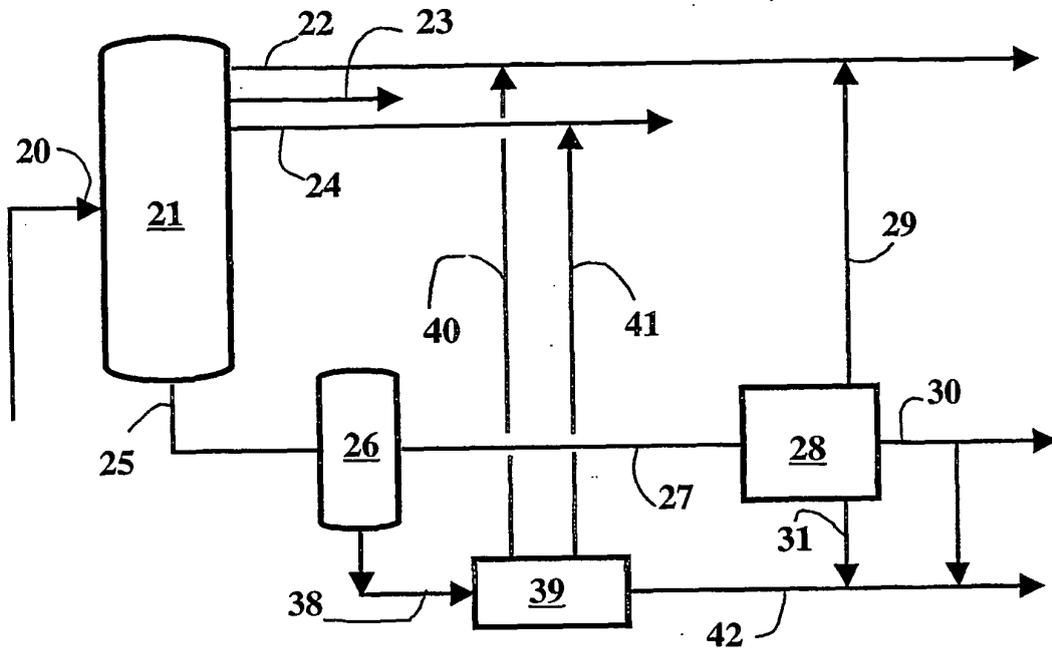


FIG.2B

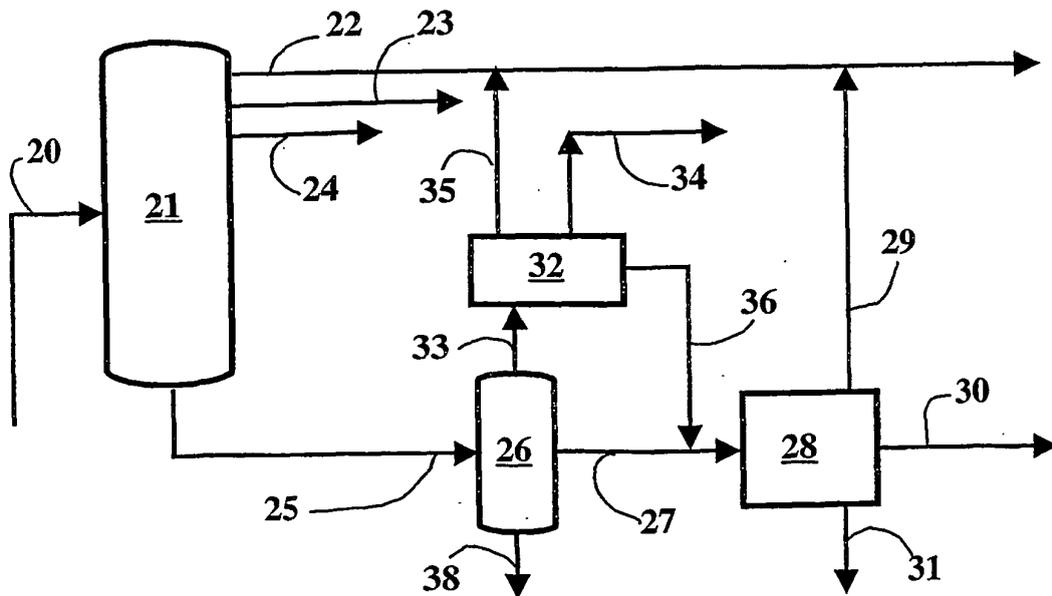


FIG.2C

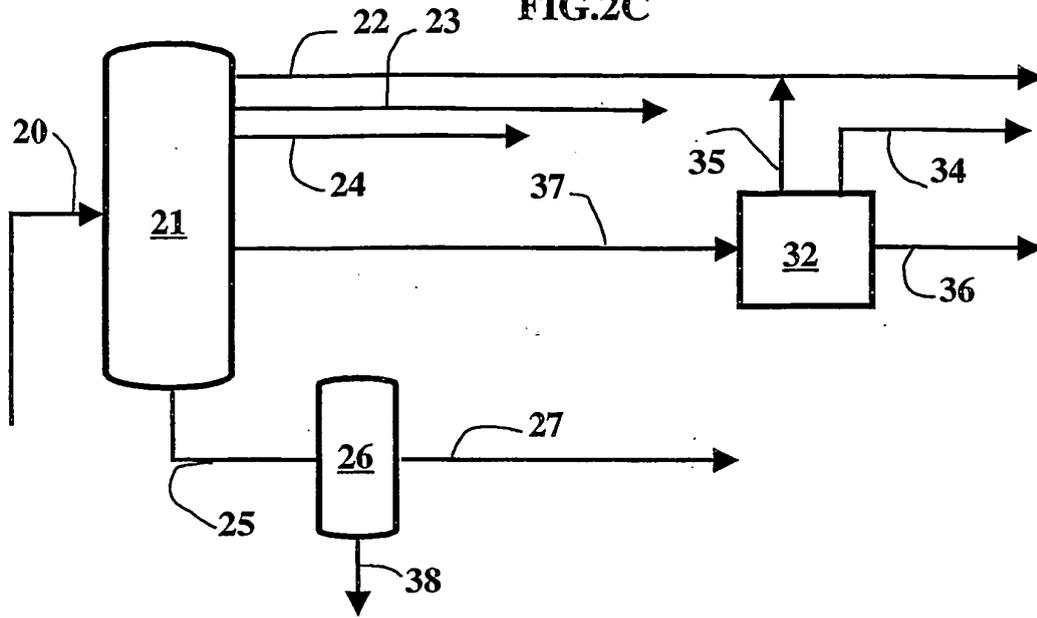


FIG.3

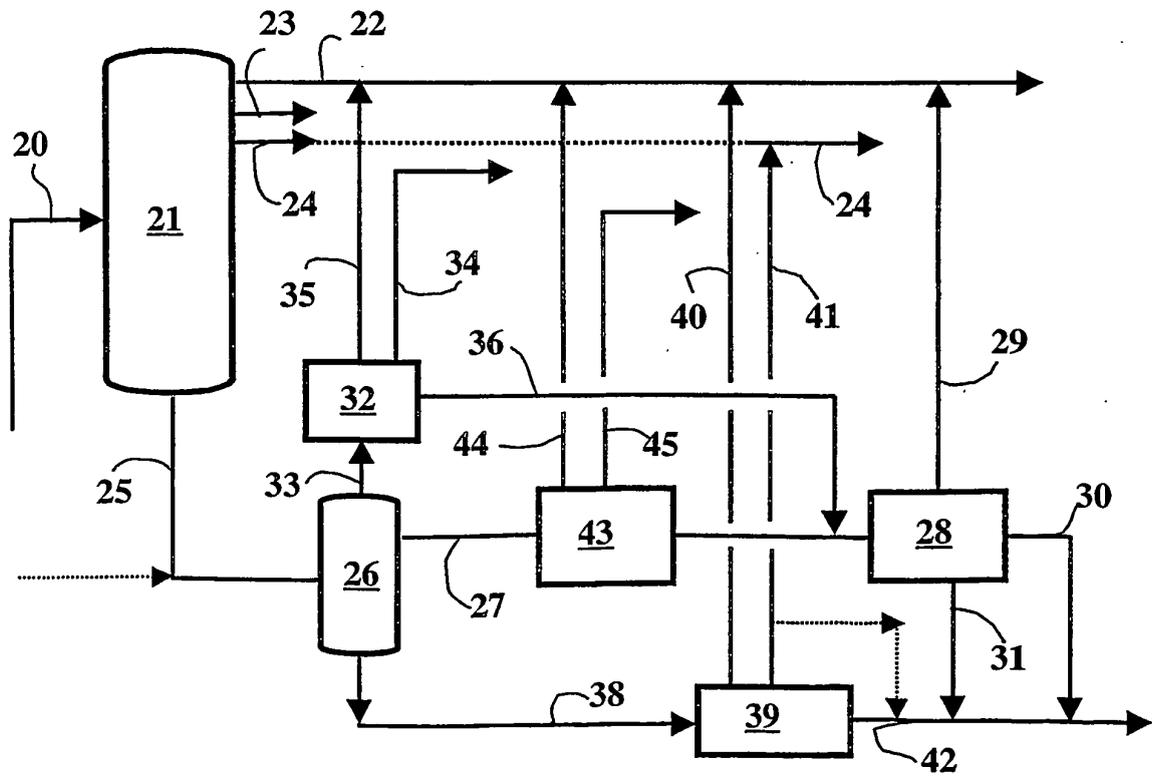


FIG.4

