



(11) **EP 3 415 588 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
19.12.2018 Bulletin 2018/51

(51) Int Cl.:
C10G 45/02 (2006.01) C10G 47/00 (2006.01)
C10G 65/12 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **18305724.9**

(22) Date de dépôt: **13.06.2018**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

- **TELLIER, Elodie**
69003 LYON (FR)
- **PLENNEVAUX, Thomas**
69002 LYON (FR)
- **GUILLON, Emmanuelle**
69390 VOURLES (FR)
- **PIERRON, Anne-Claire**
38550 SAINT MAURICE L'EXIL (FR)

(30) Priorité: **16.06.2017 FR 1755489**

(71) Demandeur: **IFP Energies nouvelles**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(74) Mandataire: **IFP Energies nouvelles**
Rond-point de l'échangeur de Solaize
BP3
69230 Solaize (FR)

(72) Inventeurs:
• **VERSTRAETE, Jan**
69540 IRIGNY (FR)

(54) **PROCEDE INTEGRE D'HYDROCRAQUAGE DEUX ETAPES ET D'UN PROCEDE D'HYDROTRAITEMENT**

(57) L'invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées de type DSV permettant la production améliorée de distillats moyens comprenant a) L'hydrocraquage desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, b) la séparation gaz/liquide de l'effluent issu de l'étape a) pour produire un effluent liquide et un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène, c) l'envoi de l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène dans une étape de compression avant son recycle dans l'étape a) d'hydrocraquage, d) le fractionnement de l'effluent liquide en au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant

des points d'ébullition inférieurs à 340°C et une fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieurs à 340°C, e) l'hydrocraquage de ladite fraction liquide non convertie issue de l'étape d) opérant, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage, f) l'hydrotraitement de l'effluent issu de l'étape e) en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée de type gazole comprenant au moins 95% poids de composés bouillants à une température d'ébullition comprise entre 150 et 400°C, ladite étape f) d'hydrotraitement opérant en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement.

EP 3 415 588 A1

Description

[0001] L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé clé du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, les fractions plus légères telles que essences, carburateurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles ou une charge valorisable facilement dans une unité de craquage catalytique par exemple. Un des effluents particulièrement ciblé par le procédé d'hydrocraquage est le distillat moyen (fraction qui contient la coupe gazole et la coupe kérosène).

[0002] Le procédé d'hydrocraquage des distillats sous vide ou DSV permet de produire des coupes légères (Gasoil, Kérosène, naptas,...) plus valorisables que le DSV lui-même. Ce procédé catalytique ne permet pas de transformer entièrement le DSV en coupes légères. Après fractionnement, il reste donc une proportion plus ou moins importante de fraction de DSV non convertis nommée UCO ou UnConverted Oil selon la terminologie anglo-saxonne. Pour augmenter la conversion, cette fraction non convertie peut être recyclée à l'entrée du réacteur d'hydrotraitement ou à l'entrée du réacteur d'hydrocraquage. Le recyclage de la fraction non convertie à l'entrée du réacteur d'hydrotraitement ou à l'entrée du réacteur d'hydrocraquage permet à la fois d'augmenter la conversion, mais permet aussi d'augmenter la sélectivité en Gasoil et kérosène. Une autre manière d'augmenter la conversion en maintenant la sélectivité est d'ajouter un réacteur de conversion ou d'hydrocraquage sur la boucle de recycle de la fraction non convertie vers la section du séparation haute pression. Ce réacteur et le recycle associé constitue une seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur étant situé en aval de la section de fractionnement, il opère avec peu de soufre (H_2S) et peu d'azote, ce qui permet d'utiliser éventuellement des catalyseurs moins sensibles à la présence de soufre en augmentant la sélectivité du procédé.

[0003] En effet, l'hydrocraquage deux étapes, comporte une première étape qui a pour objectif, comme dans le procédé "une étape", de réaliser l'hydroraffinage de la charge mais aussi d'atteindre une conversion de cette dernière de l'ordre en général de 30 à 70%. L'effluent issu de la première étape subit ensuite une fractionnement (distillation), qui a pour objectif de séparer les produits de conversion de la fraction non convertie. Dans la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage 2 étapes, seule la fraction de la charge non convertie lors de la première étape, est traitée. Cette séparation permet à un procédé d'hydrocraquage deux étapes d'être plus sélectif en diesel qu'un procédé en une étape a taux de conversion global équivalent. En effet, la séparation intermédiaire des produits de conversion évite leur "surcraquage" en naphta et gaz dans la deuxième étape sur le catalyseur d'hydrocraquage. Par ailleurs, il est à noter que la fraction non convertie de la charge traitée dans la deuxième étape contient en général de très faibles teneurs en NH_3 ainsi qu'en composés azotés organiques, en général moins de 20 ppm poids voir moins de 10 ppm poids.

[0004] Le procédé d'hydrosulfuration des gazoles permet de diminuer la quantité de soufre contenue dans une coupe gazole tout en minimisant la conversion de la charge en produits plus légers (gaz, naphta). La charge de l'hydrosulfuration peut être constituée de gazole straight run selon la terminologie anglo-saxonne ou gazole issu du fractionnement atmosphérique d'un pétrole brut, de Light Vacuum Gasoil Oil selon la terminologie anglo-saxonne ou distillat sous vide légers, de LCO ou de distillat issus d'un procédé de conversion (FCC, coker...), d'une charge gazole issue de la conversion de biomasse (estérification par exemple), seuls ou en mélange, par exemple. La pression partielle d'hydrogène requise pour ce procédé est plus faible que la pression partielle d'hydrogène dans l'hydrocraqueur. Il est courant que ces deux procédés soient présents dans une même raffinerie sans être intégrés. Cependant, ils reposent sur des schémas de procédé très similaires, constitués d'un four de charge, de réacteurs en lits fixes, de compresseurs de recycle d'hydrogène, et de sections de séparation haute pression plus ou moins complexes.

[0005] L'invention consiste à intégrer un procédé d'hydrocraquage deux étapes avec un procédé d'hydrosulfuration des gazoles en utilisant au moins une partie du réacteur de la seconde étape d'hydrocraquage pour désulfurer la charge gazole en mélange avec la fraction non convertie ou UCO.

[0006] Les travaux de recherche du demandeur l'ont conduit à découvrir que le co-traitement du mélange constitué par l'effluent de la seconde étape d'un procédé d'hydrocraquage deux étapes traitant une charge de type DSV, avec une charge de type gazole, dans une étape d'hydrotraitement permet, par rapport au co-traitement d'une charge de type VGO et d'une charge de type gazole, directement en mélange dans un procédé d'hydrocraquage deux étapes, de :

- limiter le craquage de la charge de type gazole dans l'étape d'hydrotraitement et de maximiser la sélectivité du procédé,
- limiter la concentration en azote et en soufre dans l'étape d'hydrotraitement de la charge de type gazole en mélange avec l'effluent de la seconde étape d'hydrocraquage, ce qui optimise ladite étape,
- en plus de désulfurer la charge de type gazole, de minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA), ce qui permet de limiter la purge de la bouche de seconde étape d'hydrocraquage et donc d'augmenter la conversion du procédé, et

- en plus de désulfurer la charge de type gazole, de convertir la partie non convertie issue de la deuxième étape d'hydrocraquage e), ce qui permet de réduire la quantité de catalyseur utilisée dans ladite étape e) d'hydrocraquage, à iso conversion par passe de l'étape constituée de la combinaison de la deuxième étape d'hydrocraquage e) et de l'étape f) d'hydrotraitement.

[0007] Le procédé selon l'invention permet également par rapport aux procédés dédiés d'hydrocraquage deux étapes de DVS et d'hydrodésulfuration des gazoles fonctionnant séparément, de :

- réduire l'investissement initial et la consommation de catalyseur dans la deuxième étape e) d'hydrocraquage.

Résumé de l'invention

[0008] La présente invention concerne un procédé d'hydrocraquage en deux étapes d'une charge hydrocarbonée de type distillat sous vide dans lequel la totalité de l'effluent issu de la deuxième étape d'hydrocraquage e) est co-traité dans une étape d'hydrotraitement f) située en aval de ladite deuxième étape d'hydrocraquage e), en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée de type gazole, distincte dudit effluent issu de la deuxième étape d'hydrocraquage e).

[0009] En particulier, la présente invention concerne un procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant au moins 20% volume et de préférence au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) L'hydrocraquage desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L,

b) La séparation gaz/liquide de l'effluent issu de l'étape a) pour produire un effluent liquide et un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène,

c) L'envoi de l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène dans une étape de compression avant son recycle dans au moins l'étape a) d'hydrocraquage,

d) Le fractionnement de l'effluent liquide en au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C et une fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieurs à 340°C,

e) L'hydrocraquage de ladite fraction liquide non convertie issue de l'étape d) opérant, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L,

f) L'hydrotraitement de l'effluent issu de l'étape e) en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée comprenant au moins 95% poids de composés bouillants à une température d'ébullition comprise entre 150 et 400°C, ladite étape f) d'hydrotraitement opérant en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 200 et 390°C, sous une pression comprise entre 2 et 16 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L.

[0010] Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé intégrant un procédé d'hydrocraquage en deux étapes avec un procédé d'hydrodésulfuration des gazoles permettant de limiter le craquage de la charge de type gazole dans l'étape d'hydrotraitement et de maximiser la sélectivité et les rendements en distillats moyens du procédé.

- réduire l'investissement initial et la consommation de catalyseur dans la deuxième étape e) d'hydrocraquage.

[0011] Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé permettant par la mise en oeuvre d'un co-traitement de l'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage e) en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée de type gazole dans une étape f) d'hydrotraitement, en aval de l'étape d'hydrocraquage e), permet en plus de désulfurer la charge liquide hydrocarbonée de type gazole, de convertir la partie non convertie de l'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage e), ce qui permet de réduire la quantité de catalyseur utilisée dans ladite étape e) d'hydrocraquage, à iso

conversion par passe de l'étape constituée de la combinaison de la deuxième étape d'hydrocraquage e) et de l'étape f) d'hydrotraitement,

[0012] Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé permettant par la mise en oeuvre dudit co-traitement permet en plus de désulfurer la charge liquide hydrocarbonée de type gazole, de minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA). En effet, les HPNA se forme progressivement lors de leur recycle dans de la seconde étape d'hydrocraquage. La mise en oeuvre de l'étape f) d'hydrotraitement en aval de l'étape e) d'hydrocraquage permet de limiter la croissance des HPNA en hydrogénant les précurseurs desdits HPNA, c'est-à-dire des HPNA de faible poids moléculaire).

[0013] Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé qui par l'intégration de deux procédés permet la réduction des coûts opératoires et la réduction de la consommation de catalyseur dans la deuxième étape d'hydrocraquage.

Description détaillée de l'invention

[0014] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape a) d'hydrocraquage desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L.

[0015] Les conditions opératoires telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse spatiale horaire, pourront être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur.

[0016] De préférence, l'étape a) d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 320 et 450°C, de manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 MPa, et de manière très préférée entre 6 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 4 h⁻¹, de manière très préférée entre 0,3 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 200 et 2000 L/L.

[0017] Ces conditions opératoires utilisées dans l'étape a) du procédé selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15% poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95% poids.

[0018] Conformément à l'invention, les charges hydrocarbonées traitées dans le procédé selon l'invention et envoyées dans l'étape a) sont choisies parmi les charges hydrocarbonées contenant au moins 20% volume et de préférence au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C et de préférence entre 370 et 580 °C (c'est-à-dire correspondant à des composés contenant au moins 15 à 20 atomes de carbone).

[0019] Lesdites charges hydrocarbonées peuvent avantageusement être choisies parmi les VGO (Vacuum gas oil) selon la terminologie anglo-saxonne ou distillats sous vide (DSV) tels que par exemple les gasoil issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, ou encore des distillats provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut avantageusement être une huile désasphaltée, ou des charges issues de la biomasse ou encore tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative. En général, lesdites charges ont un point d'ébullition initial supérieur à 340°C, et de préférence supérieur à 370°C.

[0020] Lesdites charges hydrocarbonées peuvent contenir des hétéroatomes tels que le soufre et l'azote. La teneur en azote est usuellement comprise entre 1 et 8000 ppm poids, plus généralement entre 200 et 5000 ppm poids, et la teneur en soufre entre 0,01 et 6% poids, plus généralement entre 0,2 et 5% et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 4 % poids.

[0021] Ladite charge traitée dans le procédé selon l'invention et envoyée dans l'étape a) peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans les procédés selon l'invention est de préférence inférieure à 1 ppm poids.

[0022] La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm poids, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

[0023] Dans le cas où la charge contient des composés de type résines et/ou asphaltènes, il est avantageux de faire passer au préalable la charge sur un lit de catalyseur ou d'adsorbant différent du catalyseur d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement.

[0024] Conformément à l'invention, l'étape a) d'hydrocraquage opère en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage. De préférence, le catalyseur d'hydrocraquage est choisi parmi les catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier.

[0025] Les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans les procédés d'hydrocraquage sont tous du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 m².g⁻¹ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.

[0026] De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage comprennent une fonction hydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine et de préférence le cobalt et le nickel et/ou au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange et de préférence parmi le molybdène et le tungstène.

[0027] De préférence, la teneur en métal du groupe VIII dans le ou les catalyseurs d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 0,5 et 15% poids et de préférence entre 2 et 10% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes.

[0028] De préférence, la teneur en métal du groupe VIB dans le ou les catalyseurs d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 5 et 25% poids et de préférence entre 15 et 22% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes.

[0029] Le ou les catalyseurs peuvent également 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).

[0030] De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage comprennent une fonction acide choisie parmi l'alumine, la silice alumine et les zéolithes, de préférence choisies parmi les zéolithes Y et de préférence choisi parmi la silice alumine et les zéolithes.

[0031] Un catalyseur préféré comprend et de préférence constitué au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, et une zéolithe Y et un liant alumine.

[0032] Un catalyseur encore plus préféré comprend et est de préférence constitué du nickel, du molybdène, une zéolithe Y et de l'alumine.

[0033] Un autre catalyseur préféré comprend et de est préférence constitué de nickel, de tungstène et de l'alumine ou de la silice alumine.

[0034] Dans l'étape a) du procédé selon l'invention, la conversion, durant la première étape, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et mieux inférieurs 370°C, est supérieure à 20% et de préférence supérieure à 30% et de manière encore plus préférée comprise entre 30 et 80% et de préférence entre 40 et 60%.

[0035] Les charges hydrocarbonées traitées dans le procédé selon l'invention et envoyées dans l'étape a) peuvent éventuellement être envoyées dans une étape d'hydrotraitement avant d'être envoyées dans l'étape a) d'hydrocraquage dudit procédé. Dans l'étape optionnelle d'hydrotraitement, lesdites charges sont avantageusement désulfurées et désazotées.

[0036] De préférence, ladite étape d'hydrotraitement est avantageusement mise en oeuvre dans les conditions classiques d'hydroraffinage et en particulier en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement et à une température comprise entre 200 et 400°C, sous une pression comprise entre 2 et 16 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L.

[0037] Des catalyseurs d'hydrotraitement classiques peuvent avantageusement être utilisés, de préférence qui contiennent au moins un support amorphe et au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi 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.

[0038] De préférence, le support amorphe est de l'alumine ou de la silice alumine.

[0039] Des catalyseurs préférés sont choisis parmi les catalyseurs NiMo sur alumine et NiMo ou NiW sur silice alumine.

[0040] L'effluent issue de l'étape d'hydrotraitement et entrant dans l'étape a) d'hydrocraquage comprend une teneur en azote de préférence inférieure à 300 ppm poids et de préférence inférieure à 50 ppm poids.

[0041] Dans le cas où une étape d'hydrotraitement est mise en oeuvre, l'étape d'hydrotraitement et l'étape d'hydrocraquage a) peuvent avantageusement être réalisées dans un même réacteur ou dans des réacteurs différents. Dans le cas où elles sont réalisées dans un même réacteur, le réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, les premiers lits catalytiques comprenant le ou les catalyseurs d'hydrotraitement et les lits catalytiques suivants comprenant le ou les catalyseurs d'hydrocraquage.

[0042] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape b) de séparation gaz/liquide de l'effluent issu de l'étape a) pour produire un effluent liquide et un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène.

[0043] De préférence, l'étape b) de séparation gaz/liquide est mise en oeuvre dans un séparateur haute température

haute pression opérant à une température comprise entre 50 et 450°C, préférentiellement entre 100 et 400°C, encore plus préférentiellement entre 200 et 300°C, et une pression correspondant à la pression de sortie de a) diminuée des pertes de charges.

[0044] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape c) d'envoi de l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène dans une étape de compression avant son recycle dans au moins l'étape a) d'hydrocraquage. Cette étape est nécessaire pour permettre le recycle du gaz en amont c'est-à-dire dans l'étape a) d'hydrocraquage, donc à pression plus élevée.

[0045] L'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène peut avantageusement être mélangé avec de l'hydrogène d'appoint avant ou après son introduction dans l'étape c) de compression, de préférence via un compresseur d'hydrogène d'appoint ou de make up selon la terminologie anglo-saxonne.

[0046] Selon une variante, une partie de l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène comprimé peut également avantageusement être envoyé dans les étapes e) d'hydrocraquage et/ou f) d'hydrotraitement.

[0047] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d) de fractionnement de l'effluent liquide issu de l'étape a) en au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, de préférence inférieur à 370°C et de manière préférée inférieure à 380°C et une fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieurs à 340°C, de préférence supérieur à 370°C et de manière préférée supérieur à 380°C également appelée UCO ou « unconverted oil » selon la terminologie anglo saxonne.

[0048] De préférence, ladite étape d) de fractionnement comprend une première étape de séparation comprenant un moyen de séparation tel que par exemple un ballon séparateur ou d'un stripper à la vapeur opérant de préférence à une pression comprise entre 0,5 et 2 MPa, qui a pour but de réaliser une séparation l'hydrogène sulfuré (H₂S) d'au moins un effluent hydrocarboné produits durant l'étape a) d'hydrocraquage. L'effluent hydrocarboné, issu de cette première séparation peut avantageusement subir une distillation atmosphérique, et dans certains cas l'association d'une distillation atmosphérique et d'une distillation sous vide. La distillation a pour but de réaliser une séparation entre les produits hydrocarbonés convertis, c'est à dire généralement ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, de préférence inférieurs à 370°C et de manière préférée inférieurs à 38°C et une fraction liquide (résidu) non convertie (UCO).

[0049] Selon une autre variante, l'étape de fractionnement n'est constituée que d'une colonne de distillation atmosphérique.

[0050] Les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, de préférence inférieur à 370°C et de manière préférée inférieurs à 380°C sont avantageusement distillés à pression atmosphérique pour obtenir plusieurs fractions converties à point d'ébullition d'au plus 340°C, et de préférence une fraction gaz légers C1-C4, au moins une fraction essence et au moins une fraction distillats moyens kérosène et gazole.

[0051] La fraction liquide, résidu non convertie, (UCO) contenant des produits dont le point d'ébullition est supérieur à 340°C, de préférence supérieur à 370°C et de manière préférée supérieur à 380°C et issue de la distillation est au moins en partie et de préférence en totalité introduite dans la deuxième étape d'hydrocraquage e) du procédé selon l'invention.

[0052] Une purge peut avantageusement être réalisée sur la fraction liquide résidu afin d'éviter l'accumulation de produits lourds polyaromatiques (HPNA) présents dans la boucle de recycle des coupes lourdes. En effet, les HPNA se forme progressivement lors de leur recycle dans la seconde étape d'hydrocraquage et le recycle de ces composants aromatiques lourds dans la boucle de la seconde étape d'hydrocraquage e) a pour conséquence d'augmenter leur poids moléculaires. La présence des HPNA dans ladite boucle de recycle entraîne à terme une perte de charge importante. Une purge est donc nécessaire afin de limiter l'accumulation de ces produits HPNA.

[0053] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape e) d'hydrocraquage de ladite fraction liquide non convertie issue de l'étape d), éventuellement purgée, opérant en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L.

[0054] De préférence, l'étape e) d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 320 et 450°C, de manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 MPa, et de manière très préférée entre 9 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 3 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 100 et 2000 L/L.

[0055] Ces conditions opératoires utilisées dans l'étape e) du procédé selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, de préférence inférieurs à 370°C et de manière préférée inférieurs à 380°C, supérieures à 15%poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 80%poids. Néanmoins, la conversion par passe dans l'étape e) est maintenue faible afin de maximiser la sélectivité du procédé en produit ayant des points d'ébullitions compris entre 150 et 370°C (distillats moyens). La conversion par passe est limitée par l'utilisation d'un taux de recycle élevé sur la boucle de deuxième étape d'hydrocraquage. Ce taux est défini comme le ratio entre le débit d'alimentation de l'étape e) et le débit de la charge de l'étape a), préférentiellement ce ratio est compris entre 0,2 et 4, de manière préférée entre 0,5 et 2.

[0056] Conformément à l'invention, l'étape e) d'hydrocraquage opère en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage. De préférence, le catalyseur d'hydrocraquage de deuxième étape est choisi parmi les catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier. Le catalyseur d'hydrocraquage utilisé dans ladite étape e) peut être identique ou différent de celui utilisé dans l'étape a) et de préférence différent.

[0057] Les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans les procédés d'hydrocraquage sont tous du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à 800 m².g⁻¹ généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII.

[0058] De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage utilisé dans l'étape e) comprennent une fonction hydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine et de préférence le cobalt et le nickel et/ou au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange et de préférence parmi le molybdène et le tungstène.

[0059] De préférence, la teneur en métal du groupe VIII dans le ou les catalyseurs d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 0,5 et 15% poids et de préférence entre 2 et 10% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes.

[0060] De préférence, la teneur en métal du groupe VIB dans le ou les catalyseurs d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 5 et 25% poids et de préférence entre 15 et 22% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes.

[0061] Le ou les catalyseurs utilisés dans l'étape e) peuvent également éventuellement comprendre 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).

[0062] De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans l'étape e) comprennent une fonction acide choisie parmi l'alumine, la silice alumine et les zéolithes, de préférence choisies parmi les zéolithes Y et de préférence choisi parmi la silice alumine et les zéolithes.

[0063] Un catalyseur préféré utilisé dans l'étape e) comprend et de préférence constitué au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, une zéolithe Y et de l'alumine.

[0064] Un catalyseur encore plus préféré comprend et est de préférence constitué du nickel, du molybdène, une zéolithe Y et de l'alumine.

[0065] Un autre catalyseur préféré comprend et est de préférence constitué de nickel, de tungstène et de l'alumine ou de la silice alumine.

[0066] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape f) d'hydrotraitement de l'effluent issu de l'étape e) en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée comprenant au moins 95% poids de composés bouillants à une température d'ébullition comprise entre 150 et 400°C, de préférence entre 150 et 380°C et de manière préférée comprise entre 200 et 380°C.

[0067] La totalité de l'effluent issu de l'étape e) est donc co-traité dans une étape d'hydrotraitement f) en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée distincte dudit effluent issu de la deuxième étape d'hydrocraquage e).

[0068] Ladite charge liquide hydrocarbonée peut avantageusement être une charge provenant d'une unité externe audit procédé selon l'invention ou un flux interne audit procédé selon l'invention, ledit flux interne étant différent dudit effluent issu de la deuxième étape d'hydrocraquage e). De préférence, ladite charge liquide hydrocarbonée est une charge provenant d'une unité externe audit procédé selon l'invention.

[0069] De préférence, ladite charge liquide hydrocarbonée traitée dans l'étape f) en mélange avec l'effluent issu de l'étape e) est avantageusement choisie parmi les charges liquides hydrocarbonées issues de la distillation directe d'un pétrole brut (ou straight run selon la terminologie anglo-saxonne) et de préférence choisies parmi le gazole straight run, le Light Vacuum Gasoil Oil (LVGO) selon la terminologie anglo-saxonne ou distillat sous vide légers, et les charges liquides hydrocarbonées issues d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de préférence le gazole de coker, d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne), de préférence les LCO (light cycle oil) ou gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique, et une charge gazole issue de la conversion de biomasse (estérification par exemple), lesdites charges peuvent être prises seules ou en mélange.

[0070] Ladite charge liquide hydrocarbonée peut également avantageusement être une charge liquide hydrocarbonée issu d'une unité de conversion en lit bouillonnant de type H-Oil.

[0071] La proportion de ladite charge liquide hydrocarbonée distincte co-traitée avec l'effluent issu de l'étape e) dans l'étape f) représente entre 20% et 80% poids de la masse totale du mélange liquide total à l'entrée de l'étape f) d'hydro-

drotraitement, de manière préférentielle entre 30% et 70% poids et de manière encore plus préférentielle entre 40% et 60% poids.

[0072] Le traitement de l'effluent issu de l'étape e) en mélange avec ladite charge liquide hydrocarbonée dans une étape f) d'hydrotraitement, en aval de l'étape d'hydrocraquage e), permet en plus de désulfurer ladite charge liquide hydrocarbonée, de minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA). Minimiser la formation des HPNA permet de minimiser la purge requise sur la fraction liquide, résidu non convertie, (UCO) issue de l'étape d) et donc d'augmenter la conversion globale du procédé. Le taux de purge, correspondant au ratio entre le débit massique du flux de purge et le débit massique de la charge hydrocarbonée entrant dans le procédé selon l'invention est avantageusement compris entre 0 et 2%.

[0073] Conformément à l'invention, ladite étape f) opère en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 200 et 390°C, sous une pression comprise entre 2 et 16 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L.

[0074] Des catalyseurs d'hydrotraitement classiques peuvent avantageusement être utilisés dans ladite étape f), de préférence qui contiennent au moins un support amorphe et au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble, et de préférence au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble.

[0075] De préférence, le support amorphe est de l'alumine ou de la silice alumine.

[0076] Des catalyseurs préférés sont choisis parmi les catalyseurs NiMo ou CoMo sur alumine et NiMo ou NiW sur silice alumine.

[0077] De manière surprenante, l'étape d'hydrotraitement f) permet également la conversion de la partie non convertie de l'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage e), ce qui permet de réduire la quantité de catalyseur utilisée dans l'étape e) d'hydrocraquage à iso conversion par passe de l'étape constituée par la combinaison de l'étape e) d'hydrocraquage et de l'étape f) d'hydrotraitement. Par ailleurs, la présence de l'étape d'hydrotraitement f) augmente la quantité d'hydrogène dans le recycle de la fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C (UCO) vers l'étape e) d'hydrocraquage, ce qui facilite leur conversion dans ladite étape e) et diminue encore ainsi la quantité de catalyseur nécessaire dans ladite étape (à iso-durée de vie).

[0078] L'étape d'hydrocraquage e) et l'étape d'hydrotraitement f) peuvent avantageusement être réalisées dans un même réacteur ou dans des réacteurs différents. Dans le cas où elles sont réalisées dans un même réacteur, une injection intermédiaire de la charge liquide hydrocarbonée est avantageusement mise en oeuvre entre les différents lits catalytiques. Dans ce cas, le réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, les premiers lits catalytiques comprenant le ou les catalyseurs d'hydrocraquage et les lits catalytiques suivants comprenant le ou les catalyseurs d'hydrotraitement.

[0079] L'étape f) d'hydrotraitement opère avantageusement à une pression supérieure à la pression de l'effluent issu de l'étape a) d'hydrocraquage.

[0080] Ainsi, dans un premier mode de réalisation particulier, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape f) d'hydrotraitement peut avantageusement être recyclée dans l'étape b) de séparation gaz/liquide.

[0081] Cette configuration permet l'utilisation d'un seul compresseur sur la boucle de recycle de l'hydrogène. En effet, dans ce cas, le recycle de gaz contenant de l'hydrogène vers l'étape f) est assuré par le même compresseur que le recycle de gaz contenant de l'hydrogène vers l'étape a).

[0082] Dans un deuxième mode de réalisation particulier, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent issu de l'étape f) d'hydrotraitement peut avantageusement être envoyée dans une deuxième étape de séparation gaz/liquide pour produire un effluent liquide et un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène.

[0083] De préférence, ladite deuxième étape de séparation gaz/liquide est mise en oeuvre dans un séparateur haute température haute pression opérant à une pression et une température compatible avec la température et la pression de sortie de l'étape f). Ladite deuxième étape de séparation est mise en oeuvre préférentiellement à une température comprise entre 200 et 390°C, sous une pression comprise entre 2 et 16 MPa.

[0084] Dans ce cas, l'effluent liquide issu de la deuxième étape de séparation peut avantageusement être recyclé dans l'étape e) d'hydrocraquage et/ou dans l'étape f) d'hydrotraitement.

[0085] Selon une variante, l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène issu de la deuxième étape de séparation peut avantageusement être envoyé dans l'étape c) de compression. Dans ce cas, le procédé met en oeuvre deux séparateurs gaz/liquide et un seul compresseur sur la boucle de recycle de l'hydrogène, ainsi qu'un seul compresseur d'hydrogène d'appoint, ce qui réduit le coût de l'installation.

[0086] Selon une autre variante, l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène issu de la deuxième étape de séparation peut être envoyé dans une deuxième étape de compression avant son recycle dans l'étape e) et/ou dans l'étape f).

Description de la figure

[0087] La figure 1 illustre un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0088] La charge hydrocarbonée de type DSV ou VGO (1) entre dans une section d'hydrocraquage A de l'étape a) correspondant à la première étape d'hydrocraquage. Ladite section peut comprendre un ou deux réacteurs d'hydrocraquage R1 et/ou R2 (non représentés sur la figure). L'effluent (2) issu de l'étape a) est envoyé dans un séparateur gaz/liquide B de l'étape b) permettant d'isoler un flux gazeux comprenant de l'hydrogène (7). L'effluent gazeux (7) est envoyé dans un compresseur de recycle C, il est mélangé avec un flux (11) d'appoint d'hydrogène puis recyclé dans le réacteur d'hydrocraquage via le flux (8).

[0089] L'effluent liquide (3) issu du séparateur B alimente une colonne de fractionnement D de l'étape d).

[0090] Un effluent comprenant des coupes légères (10), une coupe essence (9), et une coupe distillat moyen (8) correspondant au gazole et au kérosène sont séparées dans la colonne de fractionnement. Une coupe fraction liquide non convertie nommée UCO (UnConverted-Oil) (12) est également séparée puis envoyée via le flux (4) dans une seconde section d'hydrocraquage E de l'étape e). Ladite section d'hydrocraquage E comprend un réacteur d'hydrocraquage R3 (non représenté sur la figure). Une purge (13) est mise en oeuvre sur le flux de la fraction liquide non convertie issu de l'étape d).

[0091] Une charge liquide hydrocarbonées (12) de type gazole est injectée en aval de la section d'hydrocraquage de l'UCO E de l'étape e) et est traitée dans une section F d'hydrodésulfuration de l'étape f) en mélange avec l'effluent issu de la section d'hydrocraquage E, i.e. l'UCO hydrocraqué (5).

[0092] Les exemples illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples :

Exemple 1a : comparatif : procédés dédiés

[0093] Cet exemple est un cas de base comparatif dans lequel les procédés d'hydrocraquage de DSV ou VGO et d'hydrodésulfuration des gazoles (GO) sont mis en oeuvre dans deux procédés séparés dédiés.

[0094] L'unité d'hydrocraquage traite une charge gazole sous vide (VGO) et l'unité d'HDS de gazole traite une charge gazole (GO) décrite dans le tableau 1 :

Tableau 1

Type		VGO	GO
Débit	t/h	49	51
Densité	t/m ³	0,92	0,83
PI TBP	°C	300	47
PF TBP	°C	552	416
S	wt%	2,18	0,68
N	wtpm	1800	210

Conditions opératoires principales

• Hydrotraitement de Gazole

[0095] La charge GO est injectée dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrotraitement dans les conditions suivantes énoncées dans le tableau 2 :

Tableau 2

Réacteur		HDS GO
Température	°C	336
Pression partielle H ₂	MPa	4 CoMo sur alumine
Catalyseur		HR1246
VVH	h-1	1,04

[0096] La catalyseur utilisé est un catalyseur CoMo sur alumine de type HR1246 commercialisé par la société Axens.

EP 3 415 588 A1

[0097] Le procédé d'HDS de gazole est ensuite composé d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, les composés soufrés et azotés et d'autre part l'effluent désulfuré alimentant un strippeur à la vapeur afin de séparer le sulfure d'hydrogène et le naphta.

[0098] L'effluent gazole final a les propriétés suivantes énoncées dans le tableau 3 :

Tableau 3

Type	GO
Débit t/h	46
Densité t/m ³	0,82
PI TBP °C	151
PF TBP °C	450
S wtpm	10,00
N wtpm	2

• Hydrocraqueur deux étapes

[0099] La charge VGO est injectée dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrotraitement dans les conditions suivantes énoncées dans le tableau 4 :

Tableau 4

Réacteur	R1
Température °C	385
Pression partielle H ₂ MPa	14 CoMo sur alumine
Catalyseur	HR1058
VVH h-1	1,67

[0100] Le catalyseur utilisé est un catalyseur CoMo sur alumine de type HR1058 commercialisé par la société Axens.

[0101] L'effluent de ce réacteur est ensuite mélangé à un flux d'hydrogène pour être refroidi puis est injecté dans un second réacteur dit d'hydrocraquage R2 opérant dans les conditions du tableau 5 :

Tableau 5

Réacteur	R2
Température °C	390
Pression partielle H ₂ MPa	12,5 Métal sur zéolithe
Catalyseur	HYK742
VVH h-1	3

[0102] Le catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur zéolithe de type HYK742 commercialisé par la société Axens.

[0103] R1 et R2 constituent la première étape de l'hydrocraqueur, l'effluent de R2 est ensuite envoyé dans une étape de séparation composée d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'ammoniaque et d'autre part l'effluent alimentant un strippeur puis une colonne de fractionnement atmosphérique afin de séparer des flux concentrés en H₂S, naphta, kerosène, gazole à la spécification souhaitée, et un flux lourd non converti. Ce flux lourd non converti est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrocraquage R3 constituant la seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur R3 est mis en oeuvre dans les conditions suivantes énoncées dans le tableau 6 :

Tableau 6

Réacteur	R3
Température °C	345

(suite)

Réacteur		R3
Pression partielle		
H ₂	MPa	12,5 Métal sur silice-alumine amorphe
Catalyseur		HDK766
VVH	h-1	3

[0104] La catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur silice-alumine amorphe de type HDK766 commercialisé par la société Axens.

[0105] L'effluent de R3 est ensuite injecté dans l'étape de séparation à haute pression en aval de la première étape d'hydrocraquage et recyclée. Le débit massique à l'entrée du réacteur R3 est égal au débit massique de la charge VGO, une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de fractionnement sur le flux d'huile non-convertie.

[0106] La coupe distillat produit dans l'hydrocraqueur et récupérée de la colonne de fractionnement est conforme aux spécifications euro V, en particulier elle possède moins de 10ppm poids de soufre.

[0107] Le rendement en distillat moyens de ce procédé est de 85% massique, pour une conversion globale de 98% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.

[0108] Le volume total de catalyseur nécessaire pour ce schéma est 147m³.

Exemple 1b : comparatif : co-traitement d'une charge DSV et d'une charge gazole dans un procédé d'hydrocraquage deux étapes.

[0109] Cet exemple est un cas de base comparatif dans lequel les réactions d'hydrocraquage de DSV ou VGO et d'hydrodésulfuration des gazoles (GO) sont mis en oeuvre dans un seul procédé d'hydrocraquage deux étapes (co-traitement des deux charges)

[0110] L'unité d'hydrocraquage traite une charge distillat sous vide (VGO) en mélange avec une charge gazole (GO) identiques à celles utilisées dans l'exemple 1a). Les caractéristiques des charges (VGO) et (GO) sont données dans le tableau 1.

Conditions opératoires principales

[0111] Le mélange des deux charges VGO et GO est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrotraitement R1 opérant dans des conditions identiques à celles utilisées dans le tableau 4 de l'exemple 1a).

[0112] L'effluent du réacteur R1 est ensuite mélangé à un flux d'hydrogène pour être refroidi puis est injecté dans un second réacteur dit d'hydrocraquage R2 opérant dans des conditions identiques à celles mise en oeuvre dans l'exemple 1a) et décrites dans le tableau 5 :

R1 et R2 constituent la première étape de l'hydrocraqueur, l'effluent du réacteur R2 est ensuite envoyé dans une étape de séparation composée d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'ammoniaque et d'autre part l'effluent alimentant un strippeur puis une colonne de fractionnement atmosphérique afin de séparer des flux concentré en H₂S, naphta, kérosène, gazole a la spécification souhaitée, et une flux lourd non converti. Ce flux lourd non converti est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrocraquage R3 constituant la seconde étape d'hydrocraquage. Ce réacteur R3 est mis en oeuvre dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 1a) et sont décrites dans le tableau 6 :

L'effluent du réacteur R3 est ensuite injecté dans l'étape de séparation à haute pression en aval de la première étape d'hydrocraquage et recyclée. Le débit massique à l'entrée du réacteur R3 est égal au débit massique de la charge VGO, une purge correspondant à 2% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de fractionnement sur le flux d'huile non-convertie.

[0113] La coupe distillat produit dans l'hydrocraqueur et récupérée de la colonne de fractionnement est conforme aux spécifications euro V, en particulier elle possède moins de 10ppm poids de soufre.

[0114] Le rendement en distillat moyens de ce procédé est de 80% massique, pour une conversion globale de 98% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.

[0115] Le volume total de catalyseur nécessaire pour ce schéma est 110m³.

Exemple 2 : Selon l'invention

[0116] Cet exemple est un schéma conforme à l'invention dans lequel l'hydrodésulfuration des gazoles a lieu en co-processing avec l'effluent de seconde étape d'hydrocraquage (donc avec de l'UCO hydrocraqué). Ce schéma se compose donc d'un unique hydrocraqueur deux étapes (il n'y a pas de procédé dédié à l'hydrodésulfuration du gazole).

[0117] La première étape du procédé a) est exactement la même que la première étape selon l'exemple 1. R1 et R2 opère sur la même charge VGO ou DSV pure décrite dans le tableau 1 dans les mêmes conditions opératoires énoncées aux tableaux 4 et 5.

[0118] L'effluent du réacteur R2 est ensuite envoyé dans une étape b) de séparation composée d'un train de récupération de chaleur puis de séparation à haute pression incluant un compresseur de recycle (étape c) et permettant de séparer d'une part l'hydrogène, le sulfure d'hydrogène et l'ammoniaque et d'autre part l'effluent alimentant un strippeur puis une colonne de fractionnement atmosphérique (étape d) afin de séparer des flux concentré en H₂S, naphta, kérosène, gazole à la spécification souhaitée, et une fraction liquide lourde non converti (UCO) ayant un point d'ébullition supérieur à 380°C. Ce flux lourd non converti est injecté dans une étape de préchauffe puis dans un réacteur d'hydrocraquage R3 constituant la seconde étape d'hydrocraquage e). Ce réacteur est opéré dans les conditions suivantes énoncées au tableau 7 :

Tableau 7

Réacteur		R3
Température	°C	345
Pression partielle		
H ₂	MPa	13 Métal sur silice-alumine amorphe
Catalyseur		HDK766
VVH	h-1	2,8

[0119] La catalyseur utilisé est un catalyseur métal sur silice-alumine amorphe de type HDK766 commercialisé par la société Axens.

[0120] L'effluent du réacteur R3 est ensuite mélangé à une charge GO identique à celle de l'exemple 1 décrite dans le tableau 1. Cette charge GO a été préalablement préchauffée par un moyen connu de l'homme du métier, par intégration thermique avec un autre flux du procédé. Le mélange effluent du réacteur R3 et la charge GO est ensuite injecté dans un réacteur d'hydrotraitement R4 (étape f) dont la cible est la désulfuration de la charge GO. Les conditions opératoires de ce réacteur sont les suivantes énoncées au tableau 8 :

Tableau 8

Réacteur		R4
Température	°C	385
Pression partielle		
H ₂	MPa	12,5 NiMo sur alumine
Catalyseur		HR1058
VVH	h-1	5,4

[0121] La catalyseur utilisé est un catalyseur NiMo sur alumine de type HR1058 commercialisé par la société Axens.

[0122] L'effluent du réacteur R4 (étape f) est ensuite injecté dans l'étape de séparation à haute pression b) en aval de la première étape d'hydrocraquage a) et recyclée. Le débit massique à l'entrée du réacteur R3 est égal au débit massique de la charge VGO, une purge correspondant à 1% massique du débit de la charge VGO est prise en fond de fractionnement sur le flux d'huile non-convertie.

[0123] La coupe distillat produite récupérée de la colonne de fractionnement est conforme aux spécification euro V, en particulier elle possède moins de 10ppm poids de soufre.

[0124] Le rendement en distillat moyens de ce procédé est de 85% massique, pour une conversion globale de 99% massique des hydrocarbures dont le point d'ébullition est supérieur à 380°C.

[0125] Le volume total de catalyseur nécessaire pour ce schéma est 78m³.

[0126] De manière inattendue, la mise en oeuvre du réacteur R4 de l'étape f) dans les conditions opératoires énoncées permet, par rapport au procédés dédiés de l'exemple 1a) de :

- réduire l'investissement initial et la consommation de catalyseur dans la deuxième étape e) d'hydrocraquage, ce qui se traduit par une réduction du volume total de catalyseur nécessaire pour l'ensemble du procédé,

et par rapport au co-traitement d'une charge DVS et d'une charge GO dans un procédé d'hydrocraquage deux étapes :

- de limiter le craquage de la charge de type gazole dans l'étape d'hydrotraitement ce qui se traduit par l'augmentation du rendement en distillat moyens,
- en plus de désulfurer la charge de type gazole, de minimiser la formation de produits lourds polyaromatiques (HPNA), ce qui se traduit par la limitation de la purge de la bouche de seconde étape d'hydrocraquage et donc d'augmenter la conversion du procédé, et
- en plus de désulfurer la charge de type gazole, de convertir la partie non convertie issue de la deuxième étape d'hydrocraquage e), ce se traduit par la réduction de la quantité de catalyseur utilisée dans ladite étape e) d'hydrocraquage, à iso conversion par passe de l'étape constituée de la combinaison de la deuxième étape d'hydrocraquage e) et de l'étape f) d'hydrotraitement.

Revendications

1. Procédé d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant au moins 20% volume et de préférence au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

a) L'hydrocraquage desdites charges opérant, en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L,

b) La séparation gaz/liquide de l'effluent issu de l'étape a) pour produire un effluent liquide et un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène,

c) L'envoi de l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène dans une étape de compression avant son recycle dans au moins l'étape a) d'hydrocraquage,

d) Le fractionnement de l'effluent liquide en au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C et une fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieurs à 340°C,

e) L'hydrocraquage de ladite fraction liquide non convertie issue de l'étape d) opérant, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrocraquage à une température comprise entre 250 et 480°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L,

f) L'hydrotraitement de l'effluent issu de l'étape e) en mélange avec une charge liquide hydrocarbonée comprenant au moins 95% poids de composés bouillants à une température d'ébullition comprise entre 150 et 400°C, ladite étape f) d'hydrotraitement opérant en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, à une température comprise entre 200 et 390°C, sous une pression comprise entre 2 et 16 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les charges hydrocarbonées traitées dans ledit procédé et envoyées dans l'étape a) sont choisies parmi les charges hydrocarbonées contenant au moins 80% volume de composés bouillant entre 370 et 580 °C.

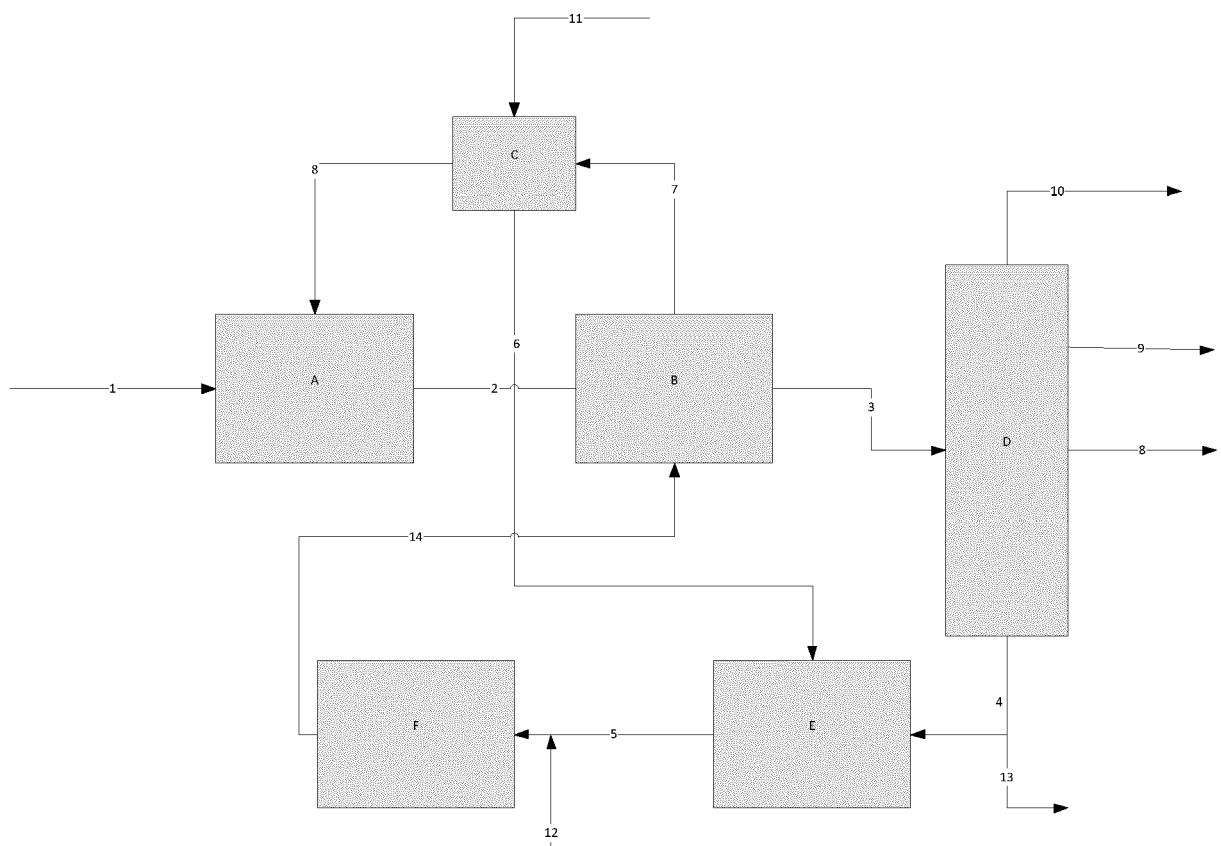
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel les charges hydrocarbonées traitées dans ledit procédé et envoyées dans l'étape a) sont choisies parmi les distillats sous vide (DSV) choisis parmi les gasoil issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion et les distillats provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de résidus atmosphériques et/ou de résidus sous vide, les huiles désasphaltées, et les charges issues de la biomasse ou encore tout mélange des charges précédemment citées.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'étape a) d'hydrocraquage opère à une température comprise entre 320 et 450°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 4 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydro-

carbure est compris entre 200 et 2000 L/L.

- 5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel lesdites charges hydrocarbonées traitées dans ledit procédé sont envoyées dans une étape d'hydrotraitement avant d'être envoyées dans ladite étape a) d'hydrocraquage, ladite étape d'hydrotraitement opérant en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrotraitement et à une température comprise entre 200 et 400°C, sous une pression comprise entre 2 et 16 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 5 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000 L/L.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le procédé comprend une étape d) de fractionnement de l'effluent liquide issu de l'étape a) en au moins un effluent comprenant les produits hydrocarbonés convertis ayant des points d'ébullition inférieurs à 380°C et une fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieurs à 380°C.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel une purge est réalisée sur la fraction liquide non convertie ayant un point d'ébullition supérieurs à 340°C.
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape e) d'hydrocraquage opère à une température comprise entre 320 et 450°C, sous une pression comprise entre 3 et 20 MPa, à une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 4 h⁻¹, et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 200 et 2000 L/L.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la charge liquide hydrocarbonée utilisée dans l'étape e) comprend au moins 95% poids de composés bouillants à une température d'ébullition comprise entre 150 et 380°C.
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ladite charge liquide hydrocarbonée traitée dans l'étape f) en mélange avec l'effluent issu de l'étape e) est choisie parmi le gazole straight run, le Light Vacuum Gasoil Oil (LVGO) selon la terminologie anglo-saxonne ou distillat sous vide légers, et les charges liquides hydrocarbonées issues d'une unité de cokéfaction (coking selon la terminologie anglo-saxonne), de préférence le gazole de coker, d'une unité de viscoréduction (visbreaking selon la terminologie anglo-saxonne), d'une unité de vapocraquage (steam cracking selon la terminologie anglo-saxonne) et/ou d'une unité de craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne), de préférence les LCO (light cycle oil) ou gazoles légers issus d'une unité de craquage catalytique, et une charge gazole issue de la conversion de biomasse.
- 35 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel au moins une partie de l'effluent issu de l'étape f) d'hydrotraitement est recyclée dans l'étape b) de séparation gaz/liquide.
- 40 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel au moins une partie la totalité de l'effluent issu de l'étape f) d'hydrotraitement est envoyée dans une deuxième étape de séparation gaz/liquide pour produire un effluent liquide et un effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène.
- 45 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel l'effluent liquide issu de la deuxième étape de séparation est recyclé dans l'étape e) d'hydrocraquage et/ou dans l'étape f) d'hydrotraitement.
- 50 14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 dans lequel l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène issu de la deuxième étape de séparation est envoyé dans l'étape c) de compression.
- 55 15. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 dans lequel l'effluent gazeux comprenant au moins de l'hydrogène issu de la deuxième étape de séparation peut être envoyé dans une deuxième étape de compression avant son recycle dans l'étape e) et/ou dans l'étape f).

Figure 1





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 18 30 5724

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2006/131212 A1 (DAHLBERG ARTHUR J [US] ET AL) 22 juin 2006 (2006-06-22) * alinéa [0028] - alinéa [0042]; figure 1 *	1-15	INV. C10G45/02 C10G47/00 C10G65/12
X	US 2014/262942 A1 (ARORA ARUN [US] ET AL) 18 septembre 2014 (2014-09-18) * alinéa [0043] - alinéa [0058]; figure 1 *	1-15	
X	US 2013/112595 A1 (AL-ABDULAL ALI HASAN [SA] ET AL) 9 mai 2013 (2013-05-09) * alinéa [0009] - alinéa [0012]; figure 2 *	1-15	
A	WO 2016/073289 A1 (UOP LLC [US]) 12 mai 2016 (2016-05-12) * figure 1 *	1-15	
A	US 8 158 070 B1 (WIEBER ANDREW P [US]) 17 avril 2012 (2012-04-17) * figure 1 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	FR 2 907 459 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 25 avril 2008 (2008-04-25) * revendication 1 *	1-15	C10G
A	US 2012/080357 A1 (NOVAK WILLIAM J [US] ET AL) 5 avril 2012 (2012-04-05) * revendications *	1-15	
A	WO 2008/081100 A2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 10 juillet 2008 (2008-07-10) * figure 1 *	1-15	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		15 août 2018	Engelen, Karen
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 18 30 5724

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-08-2018

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006131212 A1	22-06-2006	AR 053103 A1	25-04-2007
		AU 2005316780 A1	22-06-2006
		CA 2590868 A1	22-06-2006
		EP 1836281 A2	26-09-2007
		JP 2008524386 A	10-07-2008
		MY 139733 A	30-10-2009
		TW 200639244 A	16-11-2006
		US 2006131212 A1	22-06-2006
		WO 2006065643 A2	22-06-2006
		ZA 200705507 B	29-10-2008
US 2014262942 A1	18-09-2014	CN 105073956 A	18-11-2015
		RU 2015143892 A	28-04-2017
		TW 201443218 A	16-11-2014
		US 2014262942 A1	18-09-2014
		US 2017183573 A1	29-06-2017
		WO 2014149247 A1	25-09-2014
US 2013112595 A1	09-05-2013	CA 2854335 A1	10-05-2013
		CN 104039932 A	10-09-2014
		US 2013112595 A1	09-05-2013
		WO 2013067315 A1	10-05-2013
WO 2016073289 A1	12-05-2016	CN 107109250 A	29-08-2017
		US 2016122663 A1	05-05-2016
		WO 2016073289 A1	12-05-2016
US 8158070 B1	17-04-2012	AUCUN	
FR 2907459 A1	25-04-2008	CA 2607252 A1	24-04-2008
		FR 2907459 A1	25-04-2008
US 2012080357 A1	05-04-2012	AU 2011314176 A1	11-04-2013
		CA 2810550 A1	19-04-2012
		CN 103140573 A	05-06-2013
		EP 2622046 A1	07-08-2013
		JP 5914494 B2	11-05-2016
		JP 2013542282 A	21-11-2013
		KR 20130124316 A	13-11-2013
		RU 2013115105 A	10-11-2014
		SG 188522 A1	30-04-2013
		US 2012080357 A1	05-04-2012
		US 2013341243 A1	26-12-2013
		WO 2012050765 A1	19-04-2012
WO 2008081100 A2	10-07-2008	AR 064630 A1	15-04-2009

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

