

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :

2 950 072

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

09 04350

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 10 G 65/12 (2006.01), C 10 G 45/08, 47/12

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 11.09.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 18.03.11 Bulletin 11/11.

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

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : IFP — FR.

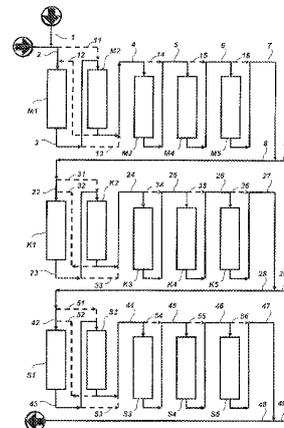
72 Inventeur(s) : GUIBARD ISABELLE et VERS-  
TRAETE JAN.

73 Titulaire(s) : IFP.

74 Mandataire(s) : IFP.

54 PROCÉDE D'HYDROCONVERSION EN LIT FIXE D'UN PÉTROLE BRUT, ETETE OU NON, A L'AIDE DE  
REACTEURS PERMUTABLES POUR LA PRODUCTION D'UN BRUT SYNTHÉTIQUE PRÉRAFFINÉ.

57 L'invention consiste en un procédé de préaffinage et  
d'hydroconversion d'un pétrole brut lourd d'hydrocarbures  
contenant au moins 0.5 % poids d'asphaltènes, et plus de 10  
ppm poids de métaux (nickel et/ou vanadium) pour la pro-  
duction d'un brut synthétique préaffiné, dans lequel ladite  
charge passe dans une section d'hydrodémétallation com-  
prenant au moins 2 zones réactionnelles permutables, puis  
au moins une partie de l'effluent démétaillé est hydrocra-  
qué dans une section d'hydrocraquage, puis au moins une  
partie de l'effluent hydrocraqué est hydrodésulfuré et dans  
lequel les sections d'hydrodémétallation et d'hydrodésul-  
furation mettent en oeuvre un système catalytique particulier.



FR 2 950 072 - A1



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

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

15

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

Le problème posé par le préraffinage et l'hydroconversion de pétroles bruts lourds est double : d'une part, les impuretés métalliques, soufrées et azotées contenues dans ces pétroles bruts lourds inhibent fortement l'activité catalytique des catalyseurs  
30 d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration proprement dit du procédé; d'autre part, les asphaltènes et métaux contenus dans ces charges se déposent petit à petit sur le catalyseur sous forme de coke et de sulfures de métaux, et tendent à désactiver et à colmater rapidement le système catalytique, ce qui nécessite un arrêt pour son remplacement.

Les procédés de préraffinage et d'hydroconversion de pétroles bruts doivent donc être conçus de façon à permettre un cycle d'opération le plus long possible sans arrêter l'unité, l'objectif étant d'atteindre au minimum un cycle d'opération de 12 mois.

- 5 Un des objectifs de la présente invention est de permettre d'allonger considérablement la durée de cycle, et d'atteindre ainsi en général au moins 12 mois, avec des performances élevées en hydrodésulfuration et hydrocraquage tout en conservant la stabilité des produits.

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

- 20 La présente invention a donc pour objectif de proposer un procédé permettant le traitement direct de pétroles bruts contenant des teneurs très supérieures en impuretés soufrées, azotées et métalliques ou en mélange, en conservant une durée de cycle économique. Les charges pouvant être traitées selon l'invention renferment habituellement au moins 0,5 %poids d'asphaltènes et/ou plus de 10 ppm poids de métaux (nickel et vanadium).

25

Le traitement de pétroles bruts lourds se fait actuellement dans des procédés à lits fixes. Dans ces procédés à lits fixes, la charge circule à travers plusieurs lits catalytiques disposés en série, dans un ou plusieurs réacteurs, le ou les premiers lits catalytiques étant utilisés pour y réaliser surtout l'hydrodémétallation (HDM) de la charge ainsi qu'une partie de  
30 l'hydroraffinage, le ou les suivants lits catalytiques étant utilisés pour y réaliser l'hydrocraquage du pétrole brut, avant de réaliser le raffinage profond de la charge, et en particulier l'hydrodésulfuration (HDS) et la réduction de la teneur en Carbone Conradson (HDCCR), dans le ou les derniers lits catalytiques. Les effluents soutirés après le dernier lit catalytique sont le cas échéant re-mélangés avec la partie légère du pétrole brut récupérée  
35 lors de l'étêtage afin de reconstituer le brut synthétique préraffiné.

Dans de tels procédés, on utilise le plus souvent des catalyseurs spécifiques adaptés à chaque section, sous des conditions opératoires moyennes, c'est-à-dire des pressions généralement comprises entre 2 MPa et 30 MPa, de préférence entre 8 MPa et 20 MPa, et des températures généralement comprises entre 330°C et 440°C.

5

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

Bien qu'utilisant les meilleurs systèmes catalytiques, on s'aperçoit que la durée d'opération peut être réduite de façon importante lors de l'utilisation de charges contenant plus 0,5 %poids d'asphaltènes et plus de 10 ppm poids de métaux. Il s'ensuit donc que l'on est conduit à arrêter l'unité de préaffinage et d'hydroconversion compte tenu de la perte d'activité au minimum tous les 2 à 6 mois pour remplacer les lits catalytiques désactivés ou colmatés, cette opération pouvant durer plus d'un mois ce qui réduit d'autant le facteur opératoire de l'unité.

Une autre alternative consiste à envoyer le pétrole brut lourd dans une unité d'hydroconversion en lit bouillonnant. En effet, ce type de procédé permet de remplacer une partie du catalyseur qui se trouve dans l'unité tout en gardant l'unité en opération. Par contre, les unités à lit bouillonnant fonctionnent avec un fort recycle de produit liquide afin de

maintenir le catalyseur dans un état fluidisé qui permet le soutirage de catalyseur usé. De ce fait, l'hydrodynamique d'un procédé à lit bouillonnant se rapproche fortement d'un réacteur ouvert parfaitement agité. Ceci conduit à un fort abaissement de l'efficacité du lit, ce qui impose de travailler à plus haute température et mène rapidement à des problèmes de stabilité du brut synthétique produit. L'intérêt des procédés en lits fixes est que l'on obtient de hautes performances grâce à la grande efficacité catalytique des lits fixes, permettant de travailler à des conditions plus douces et d'éviter les problèmes de stabilité du brut synthétique produit.

10 La demanderesse a donc cherché à résoudre les inconvénients des agencements en lits fixes de différentes manières.

Le procédé de la présente invention est un perfectionnement des procédés de préaffinage et d'hydroconversion de pétrole brut en lit fixe de l'art antérieur en proposant un procédé permettant d'allonger considérablement la durée de cycle, et d'atteindre ainsi en général au moins 12 mois, avec des performances élevées en hydrodésulfuration et hydrocraquage tout en conservant la stabilité des produits. Le procédé selon la présente invention est composé d'une section dite d'hydrodémétallation (HDM), puis d'une section dite d'hydrocraquage (HCK), suivie d'une section d'hydrodésulfuration (HDS), la section dite d'hydrodémétallation comprenant au moins deux zones réactionnelles permutables.

Un des avantages de la présente invention est d'allonger considérablement la durée de cycle, et d'atteindre ainsi en général au moins 12 mois, avec des performances élevées en hydrodésulfuration et hydrocraquage tout en conservant la stabilité des produits par la mise en œuvre dans la section dite d'hydrodémétallation du procédé selon l'invention d'au moins deux zones réactionnelles permutables.

#### **Description détaillée de l'invention**

Plus précisément, l'invention consiste en un procédé de préaffinage et d'hydroconversion d'un pétrole brut lourd d'hydrocarbures contenant au moins 0.5 %poids d'asphaltènes et/ou plus de 10 ppm poids de métaux (nickel et/ou vanadium) pour la production d'un brut synthétique préaffiné, dans lequel :

- ladite charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation dans une section d'hydrodémétallation (HDM) comprenant au moins 2 zones réactionnelles permutables

contenant chacune au moins un catalyseur d'hydrodémétallation et contenant éventuellement un catalyseur d'hydrorafinage,

- puis au moins une partie de l'effluent au moins en partie démétallisé et éventuellement en partie hydrorafiné, est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage (HCK) contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe,
- puis au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué est hydrodésulfuré dans une section d'hydrodésulfuration (HDS) contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration,

et dans lequel les sections d'HDM et d'HDS opèrent en présence d'un système catalytique qui comprend au moins deux catalyseurs, l'un pour l'HDM et l'autre pour l'HDS, l'étape d'HCK étant mise en œuvre entre les étapes d'HDM et d'HDS, lesdits catalyseurs d'HDM et d'HDS comprenant au moins un support constitué d'un oxyde réfractaire poreux, de préférence l'alumine, au moins un métal du groupe VIB, de préférence, le molybdène, et au moins deux métaux du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, dont l'un est le promoteur majoritaire appelé VIII-1 et le ou les autres sont appelés co-promoteur VIII-i avec i compris entre 2 et 5, et de préférence égal à 2 et dans ces catalyseurs, les éléments du groupe VIII étant présents dans les proportions définies par le rapport atomique  $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$  compris entre 0,5 et 0,85, de préférence entre 0,55 et 0,85, de manière très préférée entre 0,6 et 0,85, et de manière encore plus préférée entre 0,65 et 0,85.

On entend par "zones réactionnelles", un ou plusieurs réacteurs ou un ou plusieurs lits catalytiques situés dans un même réacteur. Dans le texte, on appellera "zones réactionnelles court-circuitables", des zones court-circuitables (by-pass) non permutables. Par définition, une zone réactionnelle court-circuitable peut être déconnectée de l'ensemble des autres zones réactionnelles, le catalyseur qu'elle contient peut alors être régénéré et /ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré. La zone réactionnelle court-circuitable est alors reconnectée dans sa position initiale. Au contraire, une zone réactionnelle permutable peut être reconnectée après remplacement du catalyseur, soit dans sa position initiale, soit dans une autre position, c'est à dire dans une position intervertie.

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

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

Selon l'invention, la section d'hydrodémétallation comprend au moins deux zones réactionnelles permutables, contenant chacune au moins un catalyseur d'hydrodémétallation  
10 et éventuellement un catalyseur d'hydrorafinage. Les dites zones réactionnelles permutables sont avantageusement disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après :

- a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles permutables sont utilisées toutes  
15 ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,
- b) une étape, durant laquelle au moins une des zones réactionnelles permutables est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,
- c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles permutables sont utilisées toutes  
20 ensembles, les zones réactionnelles permutables dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées, soit dans leur positions initiales, soit dans une autre position parmi les zones permutables, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones réactionnelles permutables.

25 De préférence, durant l'étape c) la zone réactionnelle permutable dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) est reconnectée dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutables, c'est à dire de manière à ce que sa connexion soit différente par rapport à celle qu'elle avait avant qu'elle ne soit court-circuitée durant l'étape b).

30 Selon une variante du procédé selon l'invention, il est également avantageux que la section d'hydrodémétallation comprenne, en plus des au moins 2 zones réactionnelles permutables, également au moins une zone réactionnelle court-circuitable.

De préférence, il est également avantageux d'utiliser dans les sections d'hydrocraquage et/ou dans la section d'hydrodésulfuration au moins une zone réactionnelle court-circuitable.

5 Ainsi, il est également avantageusement possible de court-circuiter une ou plusieurs de ces zones réactionnelles lorsque le catalyseur est désactivé et/ou colmaté par des sédiments, des métaux ou du coke pour être régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré.

10 De préférence, une ou plusieurs zones réactionnelles de la section d'hydrodémétallation et/ou de la section d'hydrocraquage et/ou de la section d'hydrodésulfuration sont court-circuitées, par exemple tous les 6 mois, pour remplacer les lits catalytiques désactivés ou colmatés, cette opération améliorant le facteur opératoire de l'unité et la durée de cycle du procédé.

15 Selon un mode de réalisation préféré de cette variante, la section d'hydrodémétallation comprenant au moins 2 zones réactionnelles permutables, comprend également au moins une zone réactionnelle constituée d'au moins un réacteur d'hydrodémétallation court-circuitable contenant au moins un catalyseur d'hydrodémétallation et éventuellement un  
20 catalyseur d'hydrodésulfuration et disposée en série pour être utilisée de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) et les sections suivantes d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration sont composées d'une ou plusieurs zones réactionnelles de préférence court-circuitables séparément ou non suivant les étapes d) et e) suivantes :

- 25 a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensembles,  
b) une étape, durant laquelle au moins une des zones réactionnelles permutables est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,  
c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensembles, les  
30 zones permutables dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées, soit dans leur positions initiales, soit dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutables,  
d) une étape dans laquelle au moins l'une des zones réactionnelles de la section  
35 d'hydrodémétallation et/ou de la section d'hydrocraquage et/ou de la section d'hydrodésulfuration peut être court-circuitée au cours du cycle lorsque le catalyseur est

désactivé et/ou colmaté et le catalyseur qu'il contient régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré.

e) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente sont reconnectées dans leurs positions  
5 initiales.

Selon un mode de réalisation très préféré de cette variante, la section d'hydrodémétallation comprend 2 zones réactionnelles permutables, et également une zone réactionnelle constituée d'un réacteur d'hydrodémétallation court-circuitable et les sections suivantes d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration sont composées d'une zone réactionnelle court-  
10 circuitables.

Selon un mode de réalisation très préféré de cette variante, durant l'étape c), la zone réactionnelle permutable dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) est reconnectée dans sa position initiale, c'est à dire de manière à ce que sa connexion soit  
15 identique par rapport à celle qu'elle avait avant qu'elle ne soit court-circuitée durant l'étape b).

Selon un mode de réalisation encore plus préféré de cette variante, durant l'étape c), la zone réactionnelle permutable dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) est reconnectée dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutables, c'est à dire de manière à ce que sa connexion soit différente par rapport à celle qu'elle avait avant  
20 qu'elle ne soit court-circuitée durant l'étape b).

Avantageusement, la zone réactionnelle de la section d'hydrodémétallation la plus en amont dans le sens global de circulation de la charge se charge progressivement en métaux, coke, sédiments et autres impuretés diverses et est déconnectée dès que souhaitée et de préférence lorsque le catalyseur qu'elle contient est pratiquement saturé en métaux et impuretés diverses.  
25

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, il est également avantageux d'opérer selon l'une des alternatives suivantes :

- à la fois les sections d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration comprennent des zones réactionnelles permutables,
- toutes les sections comprennent au moins une zone réactionnelle permutable et au  
35 moins une zone réactionnelle court-circuitable,

- la section d'hydrodémétallation comprend les zones réactionnelles permutables et de préférence deux zones réactionnelles permutables et de préférence également au moins une zone réactionnelle court-circuitable, les sections HCK et HDS étant constituées de zones réactionnelles court-circuitables et au moins l'une desdites zones dans la section HCK et dans la section HDS n'est pas court-circuitée.
- la section d'hydrodémétallation comprend uniquement les zones réactionnelles permutables, et de préférence deux zones réactionnelles permutables et les sections d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration comportent une seule zone réactionnelle non court-circuitée.

Ce système de déconnexion et re-connexion des différentes zones réactionnelles soit dans leur position initiale, soit dans une position intervertie, est avantageusement assurée par une section de conditionnement particulière permettant la permutation en marche de ces zones réactionnelles, c'est-à-dire sans arrêter le fonctionnement de l'unité. En particulier, un système fonctionnant à pression modérée, de préférence à une pression comprise entre 1 MPa et 5 MPa et de manière préférée entre 1,5 MPa et 2,5 MPa permet d'assurer sur le réacteur ou zone réactionnelle déconnectée les opérations de lavage, de strippage, de refroidissement, avant déchargement du catalyseur usé puis de chauffage et de sulfuration après chargement du catalyseur frais ou régénéré. Un autre système de pressurisation / dépressurisation et de robinets - vannes de technologie appropriée permet ensuite avantageusement de permuter ces zones réactionnelles sans arrêter l'unité, c'est-à-dire sans affecter le facteur opératoire, puisque toutes les opérations de lavage, strippage, déchargement du catalyseur usé, rechargement du catalyseur frais ou régénéré, chauffage, sulfuration se font sur le réacteur ou zone réactionnelle déconnectée.

Dans un mode de réalisation préféré, l'unité comprend une section de conditionnement, non représentée sur les figures, munie des moyens de circulation, de chauffage, de refroidissement et de séparation adéquats fonctionnant indépendamment de la section réactionnelle, permettant au moyen de conduites et de vannes de réaliser les opérations de préparation du catalyseur frais ou régénéré contenu dans le réacteur et ou le réacteur court-circuité juste avant d'être connecté, unité en marche, à savoir : préchauffage du réacteur en cours de permutation ou court-circuité, sulfuration du catalyseur qu'il contient, mise aux conditions de pression et de température requises. Quand l'opération de permutation ou de court-circuitage de ce réacteur a été réalisée au moyen du jeu de vannes appropriées, cette même section permettra également de réaliser les opérations de conditionnement du

5 catalyseur usé contenu dans le réacteur juste après déconnexion de la section réactionnelle, à savoir : lavage et strippage du catalyseur usé aux conditions requises, puis refroidissement avant de procéder aux opérations de déchargement de ce catalyseur usé, puis de remplacement par du catalyseur frais ou régénéré.

5

#### La section d'hydrodémétallation (HDM)

De préférence, la charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation à une température de préférence, comprise entre 300°C et 450°C et de manière très préférée entre 360°C et 420°C, à la pression totale comprise entre 5 à 30 MPa, de préférence entre 8 et 18  
10 MPa, à un rapport hydrogène sur hydrocarbures compris entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, et de préférence entre 500 et 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Les conditions de fonctionnement des différentes zones réactionnelles d'HDM peuvent avantageusement être différentes ou identiques entre elles.

15 Pour réaliser l'hydrodémétallation, le catalyseur idéal doit être apte à traiter les asphaltènes de la charge, tout en ayant un haut pouvoir démétallant associé à une haute capacité de rétention en métaux et une grande résistance au cokage. Les catalyseurs habituellement utilisés contiennent des métaux des groupes VIII et VIB déposés sur un support amorphe, le plus souvent de l'alumine, et présentent un volume macroporeux qui est plus ou moins élevé  
20 selon le degré d'impuretés (asphaltènes, métaux, ...) de la charge à traiter, de tels catalyseurs sont connus de l'homme du métier. La demanderesse a développé de tels catalyseurs sur des supports macroporeux particuliers dans les brevets EP-B-98764, EP-B-113297 et EP-B-113284, EP 1579 909 qui lui confèrent précisément les qualités recherchées pour réaliser ces transformations :

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

De tels catalyseurs sont avantageusement utilisés dans la section d'hydrodémétallation selon l'invention.

35

Selon l'invention, la section HDM comprend au moins deux zones réactionnelles permutables contenant chacune au moins un catalyseur d'hydrodémétallation.

- 5 De façon particulièrement avantageuse, la section d'hydrodémétallation comprend une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'HDM dont le diamètre moyen décroît dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur de diamètre moyen le plus élevé reçoit la charge, et elle traverse des catalyseurs de diamètre moyen de plus en plus réduit.
- 10 Avantagement, la section d'HDM opère avec une succession d'au moins deux catalyseurs d'hydrodémétallation, dont l'activité augmente dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur ayant l'activité la plus faible reçoit la charge, et elle traverse les catalyseurs ayant une activité de plus en plus importante.
- 15 Avantagement, les activités des différents catalyseurs de la section d'HDM varient selon la matrice (en variant entre autres le support utilisé, la porosité, la surface spécifique, ...) et/ou la formulation catalytique (en variant entre autres les métaux actifs, les teneurs en métaux actifs, les types de dopants, les teneurs en dopants, ...).
- 20 Très avantageusement, l'invention propose d'utiliser pour les zones réactionnelles d'HDM et d'HDS un système catalytique particulier (appelé ici "grading") qui sera décrit plus loin en liaison avec la section d'hydrodésulfuration.

#### La section d'hydrocraquage (HCK)

- 25 Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent au moins en partie démétaillé et éventuellement en partie hydroraffiné, est hydrocraquée dans une section d'hydrocraquage contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe, de préférence, à une température comprise entre 300°C et 450°C, et de préférence entre 380°C et 420°C, à une pression totale comprise de préférence entre 5 à 30 MPa, de
- 30 préférence entre 8 et 18 MPa, et à un rapport hydrogène sur hydrocarbures compris entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, et de préférence entre 500 et 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

- Pour activer les réactions d'hydrocraquage proprement dit, ledit catalyseur doit
- 35 avantageusement être un catalyseur bifonctionnel, ayant une phase hydrogénante afin de pouvoir hydrogéner les aromatiques et réaliser l'équilibre entre les composés saturés et les

oléfines correspondantes et une phase acide qui permet de promouvoir les réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage. La fonction acide est avantageusement apportée par des supports de grandes surfaces (généralement 100 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment),  
5 les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est avantageusement apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine, soit par une association  
10 d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique tels que molybdène et tungstène et au moins un métal du groupe VIII. Le catalyseur d'hydrocraquage doit avantageusement également avoir une haute résistance aux impuretés et aux asphaltènes du fait de l'utilisation d'un pétrole brut lourd comme charge.

De préférence, les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés comprennent au moins un métal  
15 choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange et un support comprenant 10 à 90% poids d'une zéolithe contenant du fer et 90 à 10% poids d'oxydes inorganiques. Le métal du groupe VIB utilisé est de préférence choisi parmi le tungstène et le molybdène et le métal du groupe VIII est de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt. Les catalyseurs d'hydrocraquage sont de préférence préparés selon la  
20 méthode de préparation décrite dans la demande de brevet japonaise n° 2-289419 (IKC).

Des exemples de ce type de catalyseurs sont décrits dans les brevets JP 2966985, JP 2908 959, JP 01 049399 et JP 61 028717, US 4, 446, 008, US 4, 622, 127, US 6,342, 152, EP 0537500, EP 0622118 .

25

#### La section d'hydrodésulfuration (HDS)

Selon l'invention, au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent au moins en partie hydrocraqué est désulfurée dans une section d'hydrodésulfuration contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration à une température de préférence comprise entre 300°C  
30 et 450°C, et de préférence entre 360°C et 420°C, à une pression totale de préférence comprise entre 5 à 30 MPa, de préférence entre 8 et 18 MPa, et à un rapport hydrogène sur hydrocarbures de préférence compris entre 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et 2000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, et de préférence entre 500 et 1500 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

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

5

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

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

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

De préférence, le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend, également avantageusement, au moins un élément dopant déposé sur ledit catalyseur et choisi dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium.

30

Le catalyseur d'hydrodésulfuration peut avantageusement comprendre du phosphore. Ce composé apporte entre autres deux avantages principaux au catalyseur d'hydrodésulfuration, un premier avantage étant une plus grande facilité de préparation dudit catalyseur, lors notamment de l'imprégnation de l'élément hydro - déshydrogénéant, par

exemple à partir de solutions à base de nickel et de molybdène. Un deuxième avantage apporté par ce composé est une augmentation de l'activité en hydrogénation du catalyseur.

5 Le catalyseur d'hydrodésulfuration peut comprendre également au moins un élément du groupe VIIA (chlore, fluor préférés), et/ou au moins un élément du groupe VIIB (manganèse préféré), éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).

La section d'HDS opère avec une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'hydrodésulfuration, dont l'activité augmente dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur ayant l'activité la plus faible reçoit la charge, et elle traverse  
10 les catalyseurs ayant une activité de plus en plus importante.

Avantageusement, la section d'HDS opère avec une succession de 2 ou plusieurs catalyseurs d'hydrodésulfuration, dont le diamètre moyen décroît dans le sens de l'écoulement de la charge. En d'autres termes, le catalyseur de diamètre moyen le plus  
15 élevé reçoit la charge, et elle traverse des catalyseurs de diamètre moyen de plus en plus réduit.

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

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

De préférence, lesdits catalyseurs d'HDM et d'HDS comprennent un support constitué d'alumine, le molybdène en tant qu'élément du groupe VIB, et le nickel et le cobalt en tant qu'élément du groupe VIII, dont l'un est le promoteur majoritaire appelé VIII-1 et l'autre est  
35 appelés co-promoteur VIII-i avec i égal à 2 et dans ces catalyseurs, les éléments du groupe

VIII étant présents dans les proportions définies par le rapport atomique  $[VIII-1/(VIII-1+VIII-2)]$  compris entre 0,5 et 0,85.

De préférence, le(s) catalyseur(s) d'HDM ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB comprise entre 2 et 9 % poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, et de manière préférée, entre 3 et 7 % poids et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII, est avantageusement comprise entre 0,3 et 2 % en poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence entre 0,5 et 1,5 %, de manière préférée, entre 0,6 et 1,5 % poids.

De préférence, la teneur en promoteur majoritaire (VIII-1) desdits catalyseur(s) d'HDM, de préférence la teneur en cobalt, est comprise entre 0,25 et 1,7 % en poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur et la teneur en co-promoteur (VIII-2), de préférence la teneur en nickel est avantageusement comprise entre 0,05 et 1 % en poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur.

De préférence, le(s) catalyseur(s) d'HDM comprend également avantageusement une teneur en élément dopant choisi parmi le phosphore et le bore comprise entre 0,1 à 2,5 % en poids de trioxyde de bore et de pentaoxyde de phosphore par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 0,5 % et 2 % poids. De manière très préférée, l'élément dopant est le phosphore.

De préférence, le volume poreux total dudit catalyseur d'HDM est avantageusement d'au moins 0,5 ml/g, de préférence d'au moins 0,6 ml/g, et de manière très préférée, d'au moins 0,65 ml/g, le volume macroporeux dudit catalyseur d'HDM est avantageusement supérieur à 5 %, de préférence 10 % et de façon encore plus préférée 20 % du volume poreux total (VPT) et le diamètre mésoporeux est avantageusement compris entre 10 et 36 nm et de préférence entre 10 et 20 nm.

De préférence, le(s) catalyseur(s) d'HDS ont une teneur en métal ou métaux du groupe VIB strictement supérieure à 9% et inférieure à 17% poids de trioxyde du métal ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 10 % et 16 % et de manière préférée, entre 12 et 16 % poids et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII, est avantageusement strictement supérieure à 2 et inférieure à 5 %

en poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence strictement supérieure à 2 et inférieure à 4 %, de manière préférée, comprise entre 2,5 et 4 % poids.

- 5 De préférence, la teneur en promoteur majoritaire (VIII-1) desdits catalyseur(s) d'HDS, de préférence la teneur en cobalt est comprise entre 1 et 4,5 % en poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur et la teneur en co-promoteur (VIII-2), de préférence la teneur en nickel est avantageusement comprise entre 0,15 et 2,5 % en poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur.

10

De préférence, le(s)dit(s) catalyseur(s) d'HDS comprend également avantageusement une teneur en élément dopant choisi parmi le phosphore et le bore comprise entre 0,5 à 6 % en poids de trioxyde de bore et de pentaoxyde de phosphore par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence comprise entre 1,5 % et 5 % poids. De manière très préférée,

- 15 l'élément dopant est le phosphore.

De préférence, le volume poreux total dudit catalyseur d'HDS est avantageusement d'au moins 0,3 ml/g, et de préférence d'au moins 0,4 ml/g, le volume macroporeux est avantageusement inférieur à 10 %, de façon préférée 5%, et de façon encore plus préférée

20

1% du volume poreux total (VPT) et le diamètre mésoporeux est avantageusement compris entre 5 nm et 20 nm et de préférence entre 6 et 15 nm.

Selon un mode de réalisation avantageux, ledit système catalytique est utilisé sur la ou les première(s) zone(s) réactionnelles(s) permutables d'entrée de la section HDM et sur la ou

25

les première(s) zone(s) réactionnelles(s) d'entrée de la section HDS, lesdites sections d'HDM et d'HDS étant séparées par la section d'HCK, conformément au procédé selon l'invention.

Les catalyseurs constituant le système catalytique décrit ci-dessus peut avantageusement être

30

obtenu par toutes les méthodes bien connues de l'Homme du métier. On utilise comme support des extrudés de diamètre généralement compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence 0,8 et 3,2 mm. Sur ces extrudés ou avant mise en forme par extrusion, on peut éventuellement introduire par toute méthode connue, et à n'importe quelle étape de la préparation, de préférence par imprégnation ou comalaxage, tout ou partie des métaux catalytiques, ou d'un composé des

35

métaux catalytiques du catalyseur final. L'imprégnation classiquement réalisée est celle dite "à

sec" bien connue de l'Homme du métier. Elle peut être réalisée en une seule étape par une solution contenant l'ensemble des éléments constitutifs du catalyseur final, c'est-à-dire une solution contenant au moins un composé du phosphore ou du bore, au moins deux composés d'au moins deux métaux du groupe VIII de la classification périodique et au moins un composé  
5 d'au moins un métal du groupe VIB.

Parmi les précurseurs qui peuvent être introduits dans la solution en tant que source d'éléments du groupe VIII, figurent avantageusement : les citrates, oxalates, carbonates, hydroxycarbonates, hydroxydes, phosphates, sulfates, aluminates, molybdates, tungstates,  
10 oxydes, nitrates, halogénures, par exemple, chlorures, fluorures, bromures, acétates, ou tout mélange des précurseurs énoncés ici. Concernant les sources de l'élément du groupe VI qui sont bien connues de l'Homme du métier, figurent avantageusement par exemple pour le molybdène et le tungstène : les oxydes, hydroxydes, acides molybdiques et tungstiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium, heptamolybdate d'ammonium, tungstate d'ammonium,  
15 l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes ou les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium ou le tungstate d'ammonium. La source de phosphore préférée est l'acide orthophosphorique, mais ses sels et esters comme les phosphates alcalins, phosphate d'ammonium, phosphate de gallium ou phosphates d'alkyles conviennent également. Les  
20 acides phosphoreux, par exemple l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphomolybdique et ses sels, l'acide phosphotungstique et ses sels peuvent être avantageusement employés. La source de bore peut être l'acide borique, de préférence l'acide orthoborique ( $H_3BO_3$ ), le baborate ou le pentaborate d'ammonium, l'oxyde de bore, ou les esters boriques.

25 Le support est généralement préalablement mis en forme et calciné avant imprégnation. La mise en forme peut-être avantageusement réalisée par extrusion, par pastillage, par la méthode de la goutte d'huile, par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'Homme du métier. La calcination peut-être avantageusement opérée entre 500 et 1000°C sous air sec ou humide.

30

Un agent chélatant de nature organique peut avantageusement être introduit dans la solution si l'Homme du métier le juge nécessaire. Le produit est alors généralement mûri, séché et calciné sous atmosphère oxydante, par exemple sous air, habituellement à une température d'environ 300 à 600°C et de préférence 350 à 550°C.

35

L'imprégnation peut aussi être avantageusement réalisée en au moins deux fois. Les différents éléments peuvent ainsi être avantageusement imprégnés successivement ou bien un des éléments peut aussi être imprégné en plusieurs séquences. Une des imprégnations qui est réalisée peut notamment servir à l'utilisation d'un composé organique que l'Homme du métier aurait souhaité introduire en plus des éléments constitutifs du catalyseur final.

La solution des composés constitutifs des éléments du catalyseur final peut être avantageusement préparée dans un solvant aqueux, mais aussi dans un mélange eau - solvant organique ou encore dans un solvant organique pur. L'éthanol ou le toluène peuvent ainsi être cités comme exemple de solvant non aqueux. Le pH de cette solution pourra être modifiée par l'ajout éventuel d'un acide.

La présente invention s'applique au cas où un ou plusieurs des catalyseurs n'auraient pas été calcinés. Dans ce cas, après imprégnation le catalyseur est seulement avantageusement séché.

Une partie au moins de l'effluent hydrodésulfuré issu du procédé selon l'invention est ensuite distillée par distillation atmosphérique pour obtenir au moins une coupe distillat atmosphérique et un résidu atmosphérique.

De manière préférée, au moins une partie du résidu atmosphérique est recyclée à l'entrée d'une des zones réactionnelles du procédé, de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle permutable de la section HDM en fonctionnement, afin d'augmenter la conversion de la fraction lourde de pétrole brut de départ.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, au moins une partie du résidu atmosphérique issu de la zone de distillation atmosphérique est envoyée dans une zone de distillation sous vide à partir de laquelle on récupère un distillat sous vide et un résidu sous vide. Au moins une partie de résidu sous vide est ensuite avantageusement recyclée à l'entrée d'une des zones réactionnelles du procédé selon la présente invention, de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle permutable de la section HDM en fonctionnement. Ceci permet également d'augmenter la conversion de la fraction lourde de pétrole brut de départ.

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, au moins une partie du distillat atmosphérique est recyclée à l'entrée d'une des zones réactionnelles du procédé, de préférence à l'entrée de la première zone réactionnelle permutable de la section HDM en fonctionnement.

5

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, il est également possible d'injecter à l'entrée d'une des zones réactionnelles du procédé, un effluent hydrocarboné externe provenant de préférence d'une autre unité de raffinage, comme par exemple une partie d'un résidu, soit atmosphérique soit sous-vide, de distillation directe dit SR (du terme anglosaxon

10 Straight Run) issu du fractionnement initial d'un brut, soit un résidu issu d'une autre unité de raffinage.

15

La quantité de distillat atmosphérique et/ou de distillat sous-vide et/ou de résidu atmosphérique et/ou de résidu sous-vide que l'on envoie à l'entrée d'une des zones réactionnelles du procédé représente en poids par rapport à la charge de préférence 1 à

15 80 %, de préférence 5 à 45 % et de manière plus préférée environ 10 à 30 %.

La figure 1 explique, à titre illustratif, l'invention.

20

Sur cette figure, le procédé selon l'invention est réalisé dans les 3 sections (la section HDM, la section HCK et la section HDS), chaque section étant elle-même composée de 5 zones réactionnelles. Comme mentionné précédemment, ces zones réactionnelles peuvent être composés d'un ou plusieurs réacteurs différents ou d'un ou plusieurs lits catalytiques différents situés dans un même réacteur.

25

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

30

Dans la figure 1, les vannes qui permettent d'isoler, de court-circuiter ou de permuter les différentes zones réactionnelles, ainsi que les arrivées des recycles internes ou externes, ne sont également pas représentées afin de ne pas surcharger la figure. De la même façon, la section de conditionnement des catalyseurs, munie des moyens de circulation, de chauffage, de refroidissement et de séparation adéquats fonctionnant indépendamment des zones réactionnelles, permettant au moyen de conduites et de vannes de réaliser les

35 opérations de préparation du catalyseur frais ou régénéré contenu dans la zone

réactionnelle court-circuitée juste avant d'être connectée, unité en marche, n'est également pas représentée. Les lignes permettant de recycler des coupes pétrolières ou d'injecter des coupes pétrolières externes en amont d'une ou plusieurs zones réactionnelles ne sont également pas représentées.

5

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

15

Toujours dans cette configuration, le mélange réactionnel entre dans la section d'HCK par la conduite 22, alimentant la zone réactionnelle K1. L'effluent de cette zone réactionnelle K1 passe par la conduite 23 dans la zone réactionnelle K2. De la zone réactionnelle K2, le mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène passe par la conduite 24 dans la zone réactionnelle K3, ensuite par la conduite 25 dans la zone réactionnelle K4 et par la conduite 26 dans la zone réactionnelle K5. Le mélange sort ensuite de cette zone réactionnelle K5 par la conduite 27. Au moins une partie (et en général la totalité) de cet effluent est envoyée par la conduite 28 dans la section d'HDS, l'éventuel effluent résiduel étant évacué par la conduite 29.

25

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

Dans le mode de réalisation de la figure 1, utilisant 2 zones réactionnelles permutables (M1,M2 ou K1,K2 ou S1,S2) et 3 zones réactionnelles court-circuitables (M3 à M5,ou K3 à

35

K5, ou S3 à S5) dans chaque section (la section d'HDM, d'HCK et d'HDS), les deux zones réactionnelles permutables, contenant chacune au moins un catalyseur, sont disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après, et une ou plusieurs zones réactionnelles qui peuvent être court-circuitées séparément ou non suivant les étapes d) et e) définies ci-après. Pour la section d'HDM, le mode d'opération du procédé d'hydroconversion de l'invention présenté dans la figure 1 comprend les étapes suivantes :

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

positions initiales; par exemple le catalyseur de la zone M3 ayant été régénéré, la zone M3 est reconnectée, et l'effluent issu de la dernière zone permutable en fonctionnement passe dans la zone M3 via la conduite 4, la conduite 14 étant fermée.

5

Pour les sections d'HCK et d'HDS, le mode d'opération des zones réactionnelles permutable et des zones réactionnelles court-circuitables est identique. La description est donc complètement analogue et ne sera donc pas répétée. On énumérera simplement les parties concernées et référencées de la figure 1 :

- 10
- section HCK : conduites pour la permutation: 31, 32, 33; conduites pour le court-circuitage :34, 35, 36.
  - section HDS : conduites pour la permutation: 51, 52, 53; conduites pour le court-circuitage :54, 55, 56.

15 On comprend aisément d'après la description de la figure 1 le fonctionnement des zones réactionnelles permutable ou court-circuitables. La figure 1 a montré à titre illustratif un agencement particulier de ces zones dans les sections. Toutes les combinaisons sont possibles. Comme cela a été indiqué précédemment, le mode préféré comprend (ou

20 réactionnelles court-circuitables pour la section HCK et 1 ou 2 zones réactionnelles court-circuitables pour la section HDS.

## REVENDEICATIONS

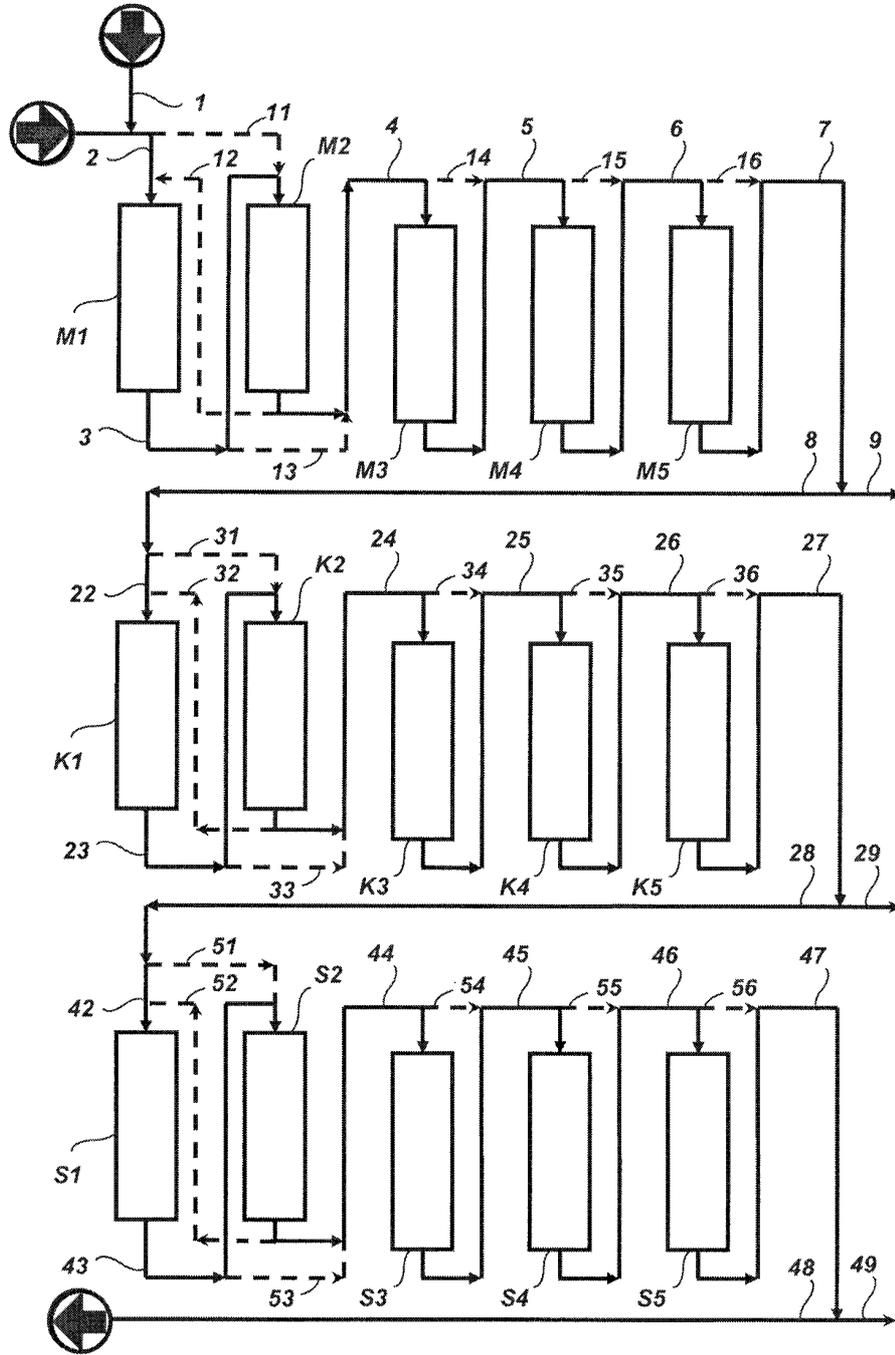
1. Procédé de préraffinage et d'hydroconversion d'un pétrole brut lourd d'hydrocarbures contenant au moins 0.5 %poids d'asphaltènes, et plus de 10 ppm poids de métaux (nickel et/ou vanadium) pour la production d'un brut synthétique préraffiné, dans lequel
- 5 - ladite charge est soumise à un traitement d'hydrodémétallation dans une section d'hydrodémétallation (HDM) comprenant au moins 2 zones réactionnelles permutables contenant chacune au moins un catalyseur d'hydrodémétallation;
  - 10 - puis au moins une partie de l'effluent au moins en partie démétallisé est hydrocraqué dans une section d'hydrocraquage (HCK) contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe,
  - puis au moins une partie de l'effluent au moins en partie hydrocraqué est hydrodésulfuré dans une section d'hydrodésulfuration (HDS) contenant au moins un catalyseur d'hydrodésulfuration,
- 15 et dans lequel les sections d'HDM et d'HDS opère en présence d'un système catalytique qui comprend au moins deux catalyseurs, l'un pour l'HDM et l'autre pour l'HDS, l'étape d'HCK étant mise en œuvre entre les étapes d'HDM et d'HDS, lesdits catalyseurs d'HDM et d'HDS comprenant au moins un support constitué d'un oxyde réfractaire poreux, au moins un métal du groupe VIB, et au moins deux métaux du groupe VIII, dont l'un est le promoteur
- 20 majoritaire appelé VIII-1 et le ou les autres sont appelés co-promoteur VIII-i avec i compris entre 2 et 5 et dans ces catalyseurs, les éléments du groupe VIII étant présents dans les proportions définies par le rapport atomique  $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$  compris entre 0,5 et 0,85.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdites zones réactionnelles permutables sont disposées en série pour être utilisées de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) définies ci-après :
- 30 a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles permutables sont utilisées toutes ensembles pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une d'entre elles,
  - b) une étape, durant laquelle au moins une des zones réactionnelles permutables est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,

- 5 c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles permutablees sont utilisées toutes ensembles, les zones réactionnelles permutablees dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées, soit dans leur positions initiales, soit dans une autre position parmi les zones permutablees, et ladite étape étant poursuivie pendant une durée au plus égale au temps de désactivation et/ou de colmatage de l'une des zones réactionnelles permutablees.
- 10 3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel, durant l'étape c) la zone réactionnelle permutable dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) est reconnectée dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutablees.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel la section d'hydrodémétallation comprend également au moins une zone réactionnelle court-circuitable.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les sections d'hydrocraquage et/ou d'hydrodésulfuration comprennent au moins une zone réactionnelle court-circuitable.
- 20 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la section d'hydrodémétallation comprenant au moins 2 zones réactionnelles permutablees, comprend également au moins une zone réactionnelle constituée d'au moins un réacteur d'hydrodémétallation court-circuitable contenant au moins un catalyseur d'hydrodémétallation et disposée en série pour être utilisée de façon cyclique consistant en la répétition successive des étapes b) et c) et les sections suivantes d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration profond sont composées d'une ou plusieurs zones réactionnelles de préférence court-circuitables séparément ou non
- 25 suivant les étapes d) et e) suivantes :
- a) une étape, dans laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensembles,
- b) une étape, durant laquelle au moins une des zones réactionnelles permutablees est court-circuitée et le catalyseur qu'elle contient est régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré,
- 30 c) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles sont utilisées toutes ensembles, les zones permutablees dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente étant reconnectées, soit dans leur positions initiales, soit dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutablees,

- d) une étape dans laquelle au moins l'une des zones réactionnelles de la section d'hydrodémétallation et/ou de la section d'hydrocraquage et/ou de la section d'hydrodésulfuration profond peut être court-circuitée au cours du cycle lorsque le catalyseur est désactivé et/ou colmaté et le catalyseur qu'il contient régénéré et/ou remplacé par du catalyseur frais ou régénéré.
- e) une étape, durant laquelle les zones réactionnelles dont le catalyseur a été régénéré et/ou remplacé au cours de l'étape précédente sont reconnectées dans leurs positions initiales.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la section d'hydrodémétallation comprend 2 zones réactionnelles permutables, et également une zone réactionnelle constituée d'un réacteur d'hydrodémétallation court-circuitable et les sections suivantes d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration sont composées d'une zone réactionnelle court-circuitables.
8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel, durant l'étape c), la zone réactionnelle permutable dont le catalyseur a été régénéré au cours de l'étape b) est reconnectée dans une autre position parmi les zones réactionnelles permutables.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel ledit catalyseur d'hydrocraquage comprend au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIII et VIB, pris seuls ou en mélange et un support comprenant 10 à 90% poids d'une zéolithe contenant du fer et 90 à 10% poids d'oxydes inorganiques.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel lesdits catalyseurs d'HDM et d'HDS comprennent un support constitué alumine, du molybdène en tant qu'élément du groupe VIB, et le nickel et le cobalt en tant qu'élément du groupe VIII, dont l'un est le promoteur majoritaire appelé VIII-1 et l'autre est appelés co-promoteur VIII-i avec i égal à 2 et dans ces catalyseurs, les éléments du groupe VIII étant présents dans les proportions définies par le rapport atomique  $[VIII-1/(VIII-1+VIII-2)]$  compris entre 0,5 et 0,85.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 dans lequel ledit système catalytique est utilisé sur la ou les première(s) zone(s) réactionnelles(s) permutables d'entrée de la section HDM et sur la ou les première(s) zone(s) réactionnelles(s) d'entrée de la section HDS, lesdites sections d'HDM et d'HDS étant séparées par la section d'HCK.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel une partie au moins de l'effluent hydrodésulfuré est ensuite distillée par distillation atmosphérique pour obtenir au moins une coupe distillat atmosphérique et un résidu atmosphérique.

1/1  
Figure 1





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 726648  
FR 0904350

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 600 491 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 30 novembre 2005 (2005-11-30) * page 4, ligne 1 - ligne 9 * * page 4, ligne 38 - page 5, ligne 3 * * page 5, ligne 4 - page 6, ligne 23 * * page 6, ligne 24 - ligne 52; revendication 1; figure 1; exemple 1 * -----	1-12	C10G65/12 C10G45/08 C10G47/12
Y	US 4 657 663 A (GARDNER LLOYD E [US] ET AL) 14 avril 1987 (1987-04-14) * colonne 3, ligne 9 - ligne 30; revendication 1 *	1-12	
A	US 4 017 382 A (BONNELL WILLIAM S ET AL) 12 avril 1977 (1977-04-12) * le document en entier *	1-12	
A	US 6 306 287 B1 (BILLON ALAIN [FR] ET AL) 23 octobre 2001 (2001-10-23) * revendication 1; figure 2; exemple 1 *	1-12	
A	US 2004/055934 A1 (TROMEUR PASCAL [FR] ET AL) 25 mars 2004 (2004-03-25) * revendication 1; figure 1 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G
A	FR 2 681 871 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 2 avril 1993 (1993-04-02) * revendication 1; figures 1-5 *	1-12	
A	EP 0 450 997 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 9 octobre 1991 (1991-10-09) * revendication 1; figures 1-5 *	1-12	
A	US 5 417 846 A (RENARD PIERRE [FR]) 23 mai 1995 (1995-05-23) * le document en entier *	1-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 avril 2010		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0904350 FA 726648**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-04-2010  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1600491	A1	30-11-2005	CN 1756831 A	05-04-2006
			JP 2004263117 A	24-09-2004
			WO 2004078889 A1	16-09-2004
			MX PA05009298 A	21-03-2006
-----				
US 4657663	A	14-04-1987	AUCUN	
-----				
US 4017382	A	12-04-1977	CA 1072900 A1	04-03-1980
			JP 52062311 A	23-05-1977
-----				
US 6306287	B1	23-10-2001	FR 2784687 A1	21-04-2000
			JP 2000119664 A	25-04-2000
			KR 20000029077 A	25-05-2000
-----				
US 2004055934	A1	25-03-2004	AU 2686301 A	24-06-2002
			BR 0017384 A	02-03-2004
			CA 2432022 A1	20-06-2002
			CN 1484684 A	24-03-2004
			DE 60029645 T2	30-11-2006
			EP 1343857 A1	17-09-2003
			WO 0248288 A1	20-06-2002
			JP 2004519533 T	02-07-2004
			MX PA03005072 A	24-05-2004
			NO 20032620 A	08-08-2003
-----				
FR 2681871	A1	02-04-1993	CA 2079196 A1	27-03-1993
			DE 4231718 A1	01-04-1993
			IT 1255518 B	09-11-1995
			JP 3316596 B2	19-08-2002
			JP 5202370 A	10-08-1993
-----				
EP 0450997	A1	09-10-1991	DE 69100770 D1	27-01-1994
			FR 2660322 A1	04-10-1991
			JP 2984946 B2	29-11-1999
			JP 4224891 A	14-08-1992
-----				
US 5417846	A	23-05-1995	AUCUN	
-----				