

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 958 657**

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

②1 N° d'enregistrement national : **10 01561**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 10 G 67/14** (2006.01), C 10 G 45/16, 31/06, 1/00,
B 01 J 23/90

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.04.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.10.11 Bulletin 11/41.

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 Etablissement public à caractère
industriel et commercial — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : HERAUD JEAN PHILIPPE, MOREL
FREDERIQUE et QUIGNARD ALAIN.

⑦3 Titulaire(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 **PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES PETROLIERES VIA UNE TECHNOLOGIE EN SLURRY
PERMETTANT LA RECUPERATION DES METAUX DU CATALYSEUR ET DE LA CHARGE METTANT EN
OEUVRE UNE ETAPE DE COKEFACTION.**

⑤7 Un procédé d'hydroconversion de charges lourdes
pétrolières comportant une étape d'hydroconversion de la
charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur
en slurry et permettant la récupération des métaux dans la
fraction résiduelle non convertie, notamment ceux utilisés
comme catalyseurs. Le procédé comprend une étape d'hy-
droconversion, une étape de séparation gaz/liquide, une
étape de cokéfaction, une étape de combustion, une étape
d'extraction de métaux et une étape de préparation de solu-
tions catalytiques qui sont recyclées dans l'étape d'hydro-
conversion.

FR 2 958 657 - A1



L'invention concerne un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières en produits plus légers, valorisables comme carburants et/ou matières premières pour la pétrochimie. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières comportant une étape
5 d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry et permettant la récupération des métaux dans la fraction résiduelle non convertie, notamment ceux utilisés comme catalyseurs, afin de les valoriser en solutions catalytiques et de les recycler en amont du procédé de conversion en slurry. Le procédé comprend une étape d'hydroconversion, une étape de séparation
10 gaz/liquide, une étape de cokéfaction, une étape de combustion, une étape d'extraction de métaux et une étape de préparation de solution(s) catalytique(s) qui est/sont recyclée(s) dans l'étape d'hydroconversion.

La conversion de charges lourdes pétrolières en produits liquides peut se faire
15 par des traitements thermiques ou par des traitements d'hydrogénation, aussi appelé hydroconversion. Les recherches actuelles sont principalement orientées sur l'hydroconversion, car les traitements thermiques produisent généralement des produits de qualité médiocre et une quantité non négligeable de coke.

L'hydroconversion de charges lourdes comprend la conversion de la charge
20 en présence d'hydrogène et d'un catalyseur. Les procédés commercialisés utilisent selon la charge, une technologie en lit fixe, une technologie en lit bouillonnant ou une technologie slurry.

L'hydroconversion de charges lourdes en lit fixe ou en lit bouillonnant se fait
25 par des catalyseurs supportés, comprenant un ou plusieurs métaux de transition (Mo, W, Ni, Co, Ru) sur des supports de types silice/alumine ou équivalent.

Pour la conversion de charges lourdes particulièrement chargées en
30 hétéroatomes, en métaux et en asphaltènes, la technologie en lit fixe est généralement limitée, car les contaminants provoquent une désactivation rapide du catalyseur nécessitant ainsi une fréquence de renouvellement du lit catalytique trop élevée et donc trop coûteuse. Afin de pouvoir traiter ce type de charges, des procédés en lit bouillonnant ont été développés. Toutefois, le niveau de conversion

des technologies en lit bouillonnant est généralement limité à des niveaux inférieurs à 80 % du fait du système catalytique employé et de la conception de l'unité.

Les technologies d'hydroconversion fonctionnant avec une technologie slurry fournissent une solution attractive aux inconvénients rencontrés dans l'utilisation du lit fixe ou du lit bouillonnant. En effet, la technologie slurry permet de traiter des charges lourdes fortement contaminées en métaux, asphaltènes et hétéroatomes, tout en présentant des taux de conversion généralement supérieure à 85 %.

Les technologies d'hydroconversion de résidus en slurry utilisent un catalyseur dispersé sous forme de très petites particules, dont la taille est inférieure à 1mm et de préférence de quelques dizaines de microns ou moins (généralement de 0.001 à 100 μm). Grâce à cette petite taille des catalyseurs, les réactions d'hydrogénation sont facilitées par une répartition uniforme dans toute la zone réactionnelle et la formation de coke est fortement réduite. Les catalyseurs, ou leurs précurseurs, sont injectés avec la charge à convertir à l'entrée des réacteurs. Les catalyseurs traversent les réacteurs avec les charges et les produits en cours de conversion, puis ils sont entraînés avec les produits de réaction hors des réacteurs. On les retrouve après séparation dans la fraction résiduelle lourde, comme par exemple le résidu sous vide non converti. Les catalyseurs utilisés en slurry sont généralement des catalyseurs sulfurés contenant de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V et/ou Ru. Généralement, le molybdène et le tungstène montrent des performances beaucoup plus satisfaisantes que le nickel, le cobalt ou le ruthénium et encore plus que le vanadium et le fer (N. Panariti et al., Applied Catalysis A : General 204 (2000), 203-213).

Les technologies d'hydroconversion de charges lourdes en slurry commercialisées sont connues. Citons par exemple la technologie EST licenciée par ENI, la technologie VRSH licenciée par Chevron-Lummus-Global, les technologies HDH et HDHPLUS licenciée par Intevap, la technologie SRC-Uniflex licenciée par UOP, la technologie (HC)3 licenciée par Headwaters, etc...

Bien que la petite taille des catalyseurs en slurry permet d'obtenir des taux de conversion très élevés, cette taille s'avère problématique en ce qui concerne la séparation et la récupération du ou des catalyseurs après la réaction

d'hydroconversion. Les catalyseurs se retrouvent après séparation dans la fraction résiduelle lourde, comme par exemple le résidu sous vide non converti. Dans certains procédés, une partie du résidu sous vide contenant la fraction non convertie et les catalyseurs, est recyclée directement dans le réacteur d'hydroconversion pour
5 augmenter le rendement de la conversion. Cependant, ces catalyseurs recyclés ont généralement aucune activité ou une activité très réduite comparée à celle d'un catalyseur frais. En plus, le résidu sous vide est traditionnellement utilisé comme combustible pour la production de chaleur, d'électricité et de cendres. Ces cendres contiennent les métaux et sont généralement mis en déchetterie. Dans ce cas, les
10 métaux ne sont donc pas récupérés.

De plus, la désactivation des catalyseurs nécessite un remplacement régulier créant ainsi une demande de catalyseurs frais. Les charges lourdes traitées contiennent une forte concentration de métaux, essentiellement du vanadium et du nickel. Ces métaux sont en grande partie éliminés de la charge en se déposant sur
15 les catalyseurs pendant la réaction. Ils sont emportés par les particules de catalyseurs sortant du réacteur. De même, la désactivation des catalyseurs est accentuée par la formation de coke provenant notamment de la forte concentration d'asphaltènes contenue dans ces charges.

Le renouvellement continu de la phase catalytique finement dispersée dans la
20 zone réactionnelle permet au contact de l'hydrogène dissout dans la phase liquide d'hydrogéner et d'hydrotraiter la charge lourde injectée. Afin d'assurer un niveau de conversion élevé et un hydrotraitement maximal de la charge, la quantité de solution catalytique à injecter est assez importante ce qui représente des coûts opératoires à l'échelle industrielle relativement élevés. Ainsi, les procédés d'hydroconversion en
25 slurry sont généralement consommateur de grande quantité de catalyseurs, notamment en molybdène qui présente le catalyseur le plus actif, mais aussi le plus onéreux. Les coûts de catalyseurs frais, de séparation des catalyseurs et de récupération des métaux ont un impact majeur sur la rentabilité de tels procédés. La récupération sélective du molybdène et son recyclage comme catalyseur sont deux
30 éléments indispensables pour la valorisation industrielle des procédés en slurry. Cette récupération s'accompagne aussi de celles des autres métaux comme le nickel (celui injecté et celui récupéré dans la charge) et le vanadium récupéré dans la

charge dont les teneurs sont comparables à celle du molybdène et qui peut être revendu pour des applications métallurgiques.

Hormis ces aspects économiques, la récupération des métaux s'impose également pour des raisons environnementales. En effet, les cendres issues de la combustion de la fraction résiduelle ont été classées dans de nombreux pays comme déchets dangereux, car les métaux contenus dans les cendres mises en déchetterie présentent un danger pour la nappe phréatique.

Il existe donc un réel besoin de récupération et de recyclage des métaux issus des catalyseurs et de la charge lourde de procédé d'hydroconversion en slurry.

Art antérieur

Les procédés de récupération de métaux des procédés slurry sont connus dans l'état de la technique.

Ainsi, la demande de brevet US2008/0156700 décrit un procédé de séparation de catalyseurs sous forme de particules ultrafines issu d'un procédé d'hydroconversion en slurry comprenant une étape de précipitation ou floculation d'une fraction lourde incluant les parties métalliques par des solvants de type heptane, une étape de séparation de la fraction lourde de la fraction légère par centrifugation et une étape de cokéfaction entre 350° et 550°C sous atmosphère inerte afin d'obtenir du coke contenant le catalyseur. Ce coke peut être soumis à une étape d'extraction de métaux.

Le brevet US6153555 décrit un procédé de récupération de métaux, notamment de molybdène, de catalyseurs utilisés dans des procédés d'hydroconversion de charges lourdes. Ce procédé comprend une étape de cokéfaction entre 300 et 1000°C, à pression atmosphérique et sous atmosphère inerte. Le produit coké est ensuite divisé et soumis à une ou deux étapes de combustion sous air à des températures comprises entre 800 et 1900°C afin de sublimer le molybdène qui se condense ensuite par refroidissement sur les cendres. Le molybdène est par la suite récupéré par une étape d'extraction à l'aide d'un mélange d'ammoniaque et de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Le brevet US6511937 décrit un procédé d'hydroconversion en slurry pour charges lourdes comprenant, après la réaction d'hydroconversion, une étape de séparation dans un séparateur haute pression, basse température permettant de séparer une fraction très légère, une étape de désasphaltage de toute la fraction résiduelle à l'aide de solvants C3 à C5 paraffiniques à température ambiante, une
5 étape de cokéfaction (427-649°C, sans air) et/ou une étape de combustion en dessous de 649°C pour produire des cendres contenant le catalyseur. Ce catalyseur peut être par la suite soumis à des étapes d'extraction de métaux et recyclé dans le procédé.

Objet de l'invention

La spécificité des procédés en slurry étant d'avoir un catalyseur finement dispersé et non supporté sur une phase minérale rend la récupération des métaux bien plus complexe que celles des catalyseurs supportés de raffinage utilisés traditionnellement. L'enjeu pour le développement industriel des procédés
15 d'hydroconversion par technologie slurry est la nécessité de récupérer et de recycler les métaux issus des catalyseurs.

La présente invention vise à améliorer les procédés d'hydroconversion de charges lourdes par technologie slurry connus en permettant la valorisation d'une fraction résiduelle non convertie issue de la conversion en slurry, fraction fortement
20 concentrée en métaux et hétéroéléments et incluant in fine la récupération desdits métaux dans la dite fraction non convertie et la production de précurseurs catalytiques afin de les recycler en amont du procédé de conversion en mode slurry. Le procédé comprend une étape d'hydroconversion, une étape de séparation gaz/liquide, une étape de cokéfaction, une étape de combustion, une étape
25 d'extraction de métaux et une étape de préparation de solution(s) catalytique(s) qui est/sont recyclée(s) dans l'étape d'hydroconversion.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur sur l'hydroconversion de charges lourdes l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, ce procédé comprenant une séparation permettant de maximiser la fraction légère issue du
30 réacteur d'hydroconversion et de minimiser la fraction résiduelle, couplé avec une étape de cokéfaction, puis une étape de combustion modérée évitant la sublimation

des métaux, permettait de préparer l'extraction des métaux contenus dans les cendres d'une telle manière que des très bons taux de récupération des métaux recyclables dans le procédé sont possibles. En effet, les étapes critiques de cette récupération sont premièrement la concentration des métaux sur la matrice carbonée (via la cokéfaction) puis la formation d'une phase minérale (via la combustion modérée) contenant les éléments métalliques issus du catalyseur (Mo et Ni) mais également de la charge (Ni, V et Fe) dépourvue en carbone.

Un intérêt du procédé selon l'invention est la valorisation d'une fraction résiduelle non convertie fortement concentrée en métaux et hétéroéléments permettant la récupération desdits métaux et la production de précurseurs catalytiques afin de les recycler en amont du procédé de conversion en mode slurry.

Un autre intérêt est l'optimisation de la conversion d'hydroconversion par une séparation gaz/liquide après l'hydroconversion opérant dans des conditions opératoires proches de celles du réacteur et permettant la séparation efficace en une seule étape d'une fraction légère comprenant les futures bases carburants (les gaz, le naphta, le gazole léger, voire le gazole lourd) de la fraction résiduelle non convertie contenant des solides tels que les métaux. Le rendement de la fraction légère est ainsi maximisé en même temps que la fraction résiduelle non convertie est minimisée facilitant ainsi par sa quantité réduite la concentration des métaux par la suite. Le maintien des conditions opératoires pendant la séparation permet également l'intégration économique d'un traitement ultérieur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage de la fraction légère sans la nécessité de compresseurs supplémentaires.

Un autre intérêt est la cokéfaction de la fraction non convertie et contenant les métaux permettant une concentration des métaux efficace.

Un autre intérêt du procédé est la combustion à température modérée permettant de séparer la phase organique de la phase inorganique contenant les métaux afin de faciliter l'extraction ultérieure des métaux de la phase inorganique tout en évitant la vaporisation et/ou la sublimation (et donc la perte) de métaux pendant la combustion.

Un autre intérêt du procédé est que ce procédé ne nécessite pas d'étape de désasphaltage.

Description détaillée

L'invention concerne un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières en slurry permettant la récupération et le recyclage des métaux dans la fraction résiduelle non convertie, notamment ceux utilisés comme catalyseurs.

5 Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières contenant des métaux comprenant :

a) une étape d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry contenant au moins un métal, et éventuellement un additif solide,

10 b) une étape de séparation de l'effluent d'hydroconversion sans décompression en une fraction dite légère contenant les composés bouillant à au plus 500 °C et en une fraction résiduelle,

b') éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction résiduelle telle qu'obtenue à l'étape b), et il est
15 obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,

c) une étape de cokéfaction de ladite fraction résiduelle telle qu'obtenue à l'étape b) et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape b') permettant d'obtenir un effluent solide contenant du coke,

d) une étape de combustion dudit effluent solide contenant du coke à une
20 température comprise entre 200 et 700°C permettant d'obtenir des cendres concentrées en métaux,

e) une étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de combustion,

f) une étape de préparation de(s) solution(s) métallique(s) contenant au moins
25 le métal du catalyseur qui est/sont recyclée(s) comme catalyseur dans l'étape d'hydroconversion.

Hydroconversion

30 Le procédé selon l'invention comprend une étape d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry et éventuellement un additif solide.

Par hydroconversion on entend des réactions d'hydrogénation, d'hydrotraitement, d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation, d'hydrodémetallisation et d'hydrocraquage.

Les charges lourdes concernées sont des charges hydrocarbonées pétrolières
5 telles que des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des asphaltes ou brais de désasphaltage, des dérivés de procédés de conversion du pétrole (comme par exemple : HCO, slurry de FCC, GO lourd/VGO de coking, résidu de viscoréduction ou procédé thermique similaire, etc. ...), des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés,
10 ou des mélanges de telles charges. Plus généralement, on regroupera ici sous le terme "charge lourde" des charges hydrocarbonées contenant au moins 50% pds de produit distillant au-dessus de 250°C et au moins 25% pds distillant au-dessus de 350°C.

Les charges lourdes concernées selon l'invention contiennent des métaux,
15 essentiellement du V et/ou Ni, à raison de généralement au moins 50 ppm pds et le plus souvent 100-2000 ppm pds, au moins 0,5% pds de soufre, et au moins 1% pds d'asphaltènes (asphaltènes à l'heptane), souvent plus de 2% pds ou encore de 5% pds, des teneurs de 25% pds ou plus d'asphaltènes pouvant être atteintes ; elles contiennent également des structures aromatiques condensées pouvant contenir des
20 hétéroéléments réfractaires à la conversion.

De préférence, les charges lourdes concernées sont des pétroles non conventionnels de type bruts lourds (°API compris entre 18 et 25 et une viscosité comprise entre 10 et 100 cP), les bruts extra-lourds (°API compris entre 7 et 20 et une viscosité comprise entre 100 et 10000 cP) et les sables bitumineux (°API
25 compris entre 7 et 12 °API et une viscosité comprise inférieure à 10000 cP) présents en large quantité dans la région de l'Athabasca au Canada et de l'Orénoque au Venezuela où les réserves sont estimées respectivement à 1700 Gb et 1300 Gb. Ces pétroles non conventionnels sont également caractérisés par des teneurs en résidu sous vide, en asphaltènes et en hétéroéléments (soufre, azote, oxygène,
30 vanadium, nickel, ...) élevées ce qui nécessitent des étapes de transformation en produits commerciaux de type essence, gasoil ou fioul lourd spécifiques.

La charge lourde est mélangée à un flux d'hydrogène et un catalyseur aussi dispersé que possible pour obtenir une activité hydrogénante aussi uniformément répartie que possible dans la zone réactionnelle d'hydroconversion. De préférence, un additif solide favorisant l'hydrodynamique du réacteur est également ajouté. Ce mélange alimente la section d'hydroconversion catalytique en slurry. Cette section est constituée d'un four de préchauffe pour la charge et l'hydrogène et d'une section réactionnelle constituée d'un ou plusieurs réacteurs disposés en série et/ou en parallèle, selon la capacité requise. Dans le cas de réacteurs en série, un ou plusieurs séparateurs pourront être présents sur l'effluent en tête de chacun des réacteurs. Dans la section réactionnelle, l'hydrogène peut alimenter un seul, plusieurs ou tous les réacteurs et cela dans des proportions égales ou différentes. Dans la section réactionnelle, le catalyseur peut alimenter un seul, plusieurs ou tous les réacteurs et cela dans des proportions égales ou différentes. Le catalyseur est maintenu en suspension dans le réacteur, circule du bas vers le haut du réacteur avec le gaz et la charge, et est évacué avec l'effluent. De préférence, l'un au moins (et de préférence tous) des réacteurs est muni d'une pompe de recirculation interne.

Les conditions opératoires de la section d'hydroconversion catalytique en slurry sont en général une pression de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa, une pression partielle d'hydrogène variant de 2 à 35 MPa et préférentiellement de 10 à 25 MPa, une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence de 420°C à 480°C, un temps de contact de 0.1h à 10 h avec une durée préférée de 0.5h à 5 h.

Ces conditions opératoires couplées à l'activité catalytique permettent d'obtenir des taux de conversion par passe du résidu sous vide 500°C⁺ pouvant aller de 20 à 95 %, préférentiellement de 70 à 95 %. Le taux de conversion ci-dessus mentionné est défini comme étant la fraction massique de composés organiques ayant un point d'ébullition supérieur à 500°C à l'entrée de la section réactionnelle moins la fraction massique de composés organiques ayant un point d'ébullition supérieur à 500 °C à la sortie de la section réactionnelle, le tout divisé par la fraction massique de composés organiques ayant un point d'ébullition supérieur à 500°C à l'entrée de la section réactionnelle.

Le catalyseur en slurry est sous forme dispersée dans le milieu réactionnel. Il peut être formé in situ mais il est préférable de le préparer en-dehors du réacteur et

de l'injecter, en général en continu, avec la charge. Le catalyseur favorise l'hydrogénation des radicaux issus du craquage thermique et réduit la formation de coke. Lorsque du coke est formé, il est évacué par le catalyseur.

Le catalyseur en slurry est un catalyseur sulfuré contenant de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Ces catalyseurs sont généralement monométalliques ou bimétalliques (en combinant par exemple un élément du groupe VIIIB non-noble (Co, Ni, Fe) et un élément du groupe VIB (Mo, W)). De préférence, on utilise des catalyseurs NiMo, Ni ou Fe. Les catalyseurs utilisés peuvent être des poudres de solides hétérogènes (tels que des minerais naturels, du sulfate de fer, etc...), des catalyseurs dispersés issus de précurseurs solubles dans l'eau ("water soluble dispersed catalyst") tels que l'acide phosphomolybdique, le molybdate d'ammonium, ou un mélange d'oxyde Mo ou Ni avec de l'ammoniaque aqueux. De préférence, les catalyseurs utilisés sont issus de précurseurs solubles dans une phase organique ("oil soluble dispersed catalyst"). Les précurseurs sont des composés organométalliques tels que les naphtéates de Mo, de Co, de Fe, ou de Ni ou tels que des composés multi-carbonyl de ces métaux, par exemple 2-ethyl hexanoates de Mo ou Ni, acétylacétonates de Mo ou Ni, sels d'acides gras C₇-C₁₂ de Mo ou W, etc... Ils peuvent être utilisés en présence d'un agent tensio-actif pour améliorer la dispersion des métaux, lorsque le catalyseur est bimétallique. Les catalyseurs se trouvent sous forme de particules dispersées, colloïdales ou non selon la nature du catalyseur. De tels précurseurs et catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont largement décrits dans la littérature.

En général, les catalyseurs sont préparés avant d'être injectés dans la charge. Le procédé de préparation est adapté en fonction de l'état dans lequel se trouve le précurseur et de sa nature. Dans tous les cas, le précurseur est sulfuré (ex-situ ou in-situ) pour former le catalyseur dispersé dans la charge. Pour le cas préféré des catalyseurs dits solubles dans l'huile, dans un procédé typique, le précurseur est mélangé à une charge pétrolière (qui peut être une partie de la charge à traiter, une charge externe, une charge recyclée...), le mélange est éventuellement séché au moins en partie, puis ou simultanément sulfuré par addition d'un composé soufré (H₂S préféré) et chauffé. Les préparations de ces catalyseurs sont décrites dans l'art antérieur.

Les additifs solides préférés sont des oxydes minéraux tels que l'alumine, la silice, des oxydes mixtes Al/Si, des catalyseurs usagés supportés (par exemple, sur alumine et/ou silice) contenant au moins un élément du groupe VIII (tel que Ni, Co) et/ou au moins un élément du groupe VIB (tel que Mo, W). On citera par exemple les catalyseurs décrits dans la demande US2008/177124. Des solides carbonés à faible teneur d'hydrogène (par exemple 4% d'hydrogène), éventuellement prétraités, peuvent être également utilisés. On peut également utiliser des mélanges de tels additifs. Leurs tailles de particules sont de préférence inférieures à 1 mm. La teneur en éventuel additif solide présent à l'entrée de la zone réactionnelle du procédé d'hydroconversion en slurry est comprise entre 0 et 10% pds préférentiellement entre 1 et 3% pds, et la teneur des solutions catalytiques est comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds.

Les procédés d'hydroconversion de charges lourdes par technologie slurry connus sont EST de ENI opérant à des températures de l'ordre de 400-420°C, sous des pressions de 10-16 MPa avec un catalyseur particulier (molybdenite) ; (HC)3 de Headwaters opérant à des températures de l'ordre de 400-450°C, sous des pressions de 10-15 MPa avec du pentacarbonyl de Fe ou du 2-ethyl hexanoate de Mo, le catalyseur étant dispersé sous forme de particules colloïdales ; HDH et HDHPLUS licencié par Intevep/PDVSA opérant à des températures de l'ordre de 420-480°C, sous des pressions de 7-20 MPa, utilisant un catalyseur métallique dispersé ; CASH de Chevron utilisant un catalyseur sulfuré de Mo ou W préparé par voie aqueuse; SRC-Uniflex de UOP opérant à des températures de l'ordre de 430-480°C, sous des pressions de 10-15 MPa ; VCC développé par Veba et appartenant à BP opérant à des températures de l'ordre de 400-480°C, sous des pressions de 15-30 MPa, utilisant un catalyseur à base de fer ; Microcat d'Exxonmobil ; etc...

Tous ces procédés slurry sont utilisables dans le procédé selon l'invention.

30 Séparation

La totalité de l'effluent issu de l'hydroconversion est dirigée vers une section de séparation, généralement dans un séparateur haute pression et haute

température (HPHT), qui permet de séparer une fraction convertie à l'état gazeuse, dite fraction légère, et une fraction non convertie liquide contenant des solides, dite fraction résiduelle.

Cette section de séparation est de préférence opérée dans des conditions opératoires proches de celles du réacteur qui sont en général une pression de 2 à 35 MPa avec une pression préférée de 10 à 25 MPa, une pression partielle d'hydrogène variant de 2 à 35 MPa et préférentiellement de 10 à 25 MPa et une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence de 380°C à 460°C. Le temps de séjour de l'effluent dans cette section de séparation est de 0.5 à 60 minutes et de préférence de 1 à 5 minutes. La fraction légère contient très majoritairement les composés bouillant à au plus 300°C, voire à au plus 400°C ou 500°C; ils correspondent aux composés présents dans les gaz, le naphta, le gazole léger, voire le gazole lourd. On indique que la coupe contient très majoritairement ces composés, car la séparation n'est pas faite selon un point de coupe précis, elle s'apparente plutôt à un flash. S'il fallait parler en termes de point de coupe, on pourrait dire qu'il se situe entre 200° et 400° voire 450°C.

La valorisation de la fraction légère n'est pas l'objet de la présente invention et ces méthodes sont bien connues de l'homme du métier. La fraction légère obtenue après la séparation peut subir au moins une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, l'objectif étant d'amener les différentes coupes aux spécifications (teneur en soufre, point de fumée, cétane, teneur en aromatiques, etc...). La fraction légère peut aussi être mélangée avec une autre charge avant d'être dirigée vers une section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. Une coupe externe provenant généralement d'un autre procédé existant dans la raffinerie ou éventuellement hors de la raffinerie peut être amenée avant l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage, avantageusement la coupe externe est par exemple le VGO issu du fractionnement du pétrole brut (VGO straight-run), le VGO issu d'une conversion, un LCO (light cycle oil) ou un HCO (heavy cycle oil) de FCC.

D'une manière générale, l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage après l'hydroconversion peut se faire de façon conventionnelle via une section de séparation classique intermédiaire (avec décompression) utilisant après le

séparateur haute pression haute température par exemple, un séparateur haute pression basse température et/ou une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. De préférence, la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est directement intégrée à la section hydroconversion sans décompression intermédiaire. Dans ce cas, la fraction légère est envoyée directement, sans étapes supplémentaires de séparation et sans décompression à la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. Ce dernier mode de réalisation permet d'optimiser les conditions de pression et de températures, évite des compresseurs additionnels et minimise donc les coûts d'équipements supplémentaires.

La fraction résiduelle issue de la séparation (par exemple par le séparateur HPHT) et contenant les métaux et une fraction de particules solides utilisée comme éventuel additif et/ou formée au cours de la réaction peut être dirigée vers une étape de fractionnement. Ce fractionnement est facultatif et comprend une séparation sous vide, par exemple un ou plusieurs ballons de flash et/ou, de préférence, une distillation sous vide, permettant de concentrer en pied de ballons ou de colonne un résidu sous vide riche en métaux et de récupérer en tête de colonne un ou plusieurs effluents. De préférence, la fraction résiduelle issue de l'étape de séparation sans décompression est fractionnée par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et une fraction résidu sous vide, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction résidu sous vide étant envoyée à l'étape de cokéfaction, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction distillat sous vide étant soumise de préférence à au moins une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

Le ou les effluent(s) liquide(s) de la fraction distillat sous vide ainsi produit(s) est (seront) habituellement dirigé(s) pour une faible part vers l'unité d'hydroconversion en slurry où ils peuvent être directement recyclés dans la zone réactionnelle ou alors il(s) peut(vent) servir à la préparation des précurseurs catalytiques avant injection dans la charge. Une autre part du ou des effluent(s) est dirigée vers la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, optionnellement en mélange avec d'autres charges, comme par exemple la fraction légère issu du séparateur HPHT ou un distillat sous vide provenant d'une autre unité, dans des

proportions égales ou différentes en fonction de la qualité des produits obtenus. L'objectif de la distillation sous vide est d'augmenter le rendement des effluents liquides pour un traitement ultérieur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et donc d'augmenter le rendement en bases carburants. En même temps, la quantité de la

5 fraction résiduelle contenant les métaux est réduite, facilitant ainsi la concentration des métaux.

Cokéfaction

La fraction résiduelle issue de la séparation sans décompression (par exemple

10 via le séparateur HPHT) et/ou la fraction résidu sous vide de la séparation sous vide (par exemple soutirée en pied de distillation sous vide) sont ensuite dirigées vers une étape de conversion thermique de type cokéfaction. Cette étape a comme objectif de concentrer les métaux dans l'effluent à traiter ultérieurement par combustion, en réduisant sa quantité, et de maximiser le rendement en effluent liquides pour le

15 traitement par hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

L'étape de cokéfaction peut se faire par cokéfaction retardée ou par cokéfaction en lit fluide ("fluid-coking" ou "flexi-coking"). Dans le cas d'une cokéfaction en lit fluide la température du réacteur est supérieure à 490 °C, de préférence entre 500-550°C, à pression atmosphérique. De préférence, la

20 cokéfaction se fait par cokéfaction retardée, dans au moins deux ballons de maturation. Avant d'être envoyée dans le ballon de maturation, la charge est chauffée par des fours de chauffe. Les conditions opératoires sont une température à la sortie des fours de chauffe de la charge comprise entre 460 et 530°C, de préférence 480 et 510°C et une température à la sortie des ballons de maturation

25 supérieure à 420°C, de préférence comprises entre 430 et 490°C, et une pression inférieure à 0.5 MPa, préférentiellement de 0.1 à 0.3 MPa. Le taux recycle de la fraction non convertie du ballon de maturation est inférieure à 20% pds de la charge fraîche, de préférence inférieure à 10% pds. La cokéfaction se fait sous une

30 atmosphère inerte. La cokéfaction de la charge fraîche est assurée en continu grâce à la permutation régulière entre deux ballons de maturation, un étant en phase de cockage pendant que l'autre est en phase de décockage. L'étape de cokéfaction

retardée produit un effluent solide contenant du coke (et les métaux) et un effluent liquide. L'effluent liquide est généralement séparé par distillation.

Au moins une partie, et de préférence la totalité de l'effluent liquide produit lors de la cokéfaction et ayant un point d'ébullition inférieur à une température comprise entre 300 et 400°C (Liquid Cycle Gas Oil, LCGO) peut être envoyée vers la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage en mélange avec la fraction légère du séparateur HPHT et/ou avec une coupe externe.

L'effluent liquide produit lors de cokéfaction ayant un point d'ébullition supérieure à une température comprise entre 300 et 400°C (Heavy Cycle Gas Oil, HCGO) est de préférence mélangé avec la charge lourde hydrocarbure en amont de la section d'hydroconversion en slurry. Il peut également être envoyé vers la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage en mélange avec la fraction légère du séparateur HPHT et/ou avec une coupe externe. Il peut également être envoyé vers l'étape de distillation sous vide en mélange avec la fraction résiduelle du séparateur HPHT.

Au moins une partie, et de préférence la totalité de l'effluent solide contenant du coke fortement concentré en métaux est dirigée vers une étape de combustion modérée. Optionnellement, une partie de l'effluent solide contenant du coke peut être recyclée en tant qu'additif dans l'étape d'hydroconversion.

Combustion

L'effluent solide contenant du coke est dirigé vers une étape de combustion à température modérée et en présence d'oxygène. Avant de pouvoir récupérer les métaux par des méthodes d'extraction de métaux classiques décrit ci-dessous, une étape préliminaire est nécessaire afin de séparer la phase organique (le coke) de la phase inorganique contenant les métaux. Ainsi, l'objectif de l'étape de combustion est d'obtenir des cendres contenant les métaux facilement récupérables dans les unités de récupération des métaux ultérieures, en brûlant la phase organique ou phase carbone de l'effluent solide à une température et une pression qui limitent la vaporisation et/ou sublimation des métaux, notamment celle du molybdène (température de sublimation d'environ 700°C pour MoO_3). Ainsi, l'étape de réduction de la phase organique consiste en une combustion à température modérée afin de

concentrer les métaux, sans perte notable par vaporisation et/ou sublimation vers les fumées, dans une phase minérale pouvant contenir une proportion de phase organique allant de 0 à 100% pds, de préférence de 0% pds à 40% pds. Les conditions opératoires de cette combustion sont en général une pression de – 0.1 à 1 MPa, préférentiellement de – 0.1 à 0.5 MPa, une température de 200 à 700°C, de préférence de 400 à 550°C. La combustion se fait en présence d'air.

L'effluent gazeux issu de la combustion nécessite des étapes de purification afin de réduire l'émission de composés soufrés et azotés dans l'atmosphère. Les procédés classiquement utilisés par l'homme du métier dans le domaine du traitement de l'air sont mis en œuvre dans les conditions opératoires nécessaires pour répondre aux normes en vigueur dans le pays d'exploitation d'un tel traitement d'une charge hydrocarbure.

Le solide issu de la combustion est une phase minérale contenant en totalité, ou en quasi-totalité, les éléments métalliques contenus dans l'extrait, sous forme de cendres.

Le traitement direct de l'effluent solide sortant de la cokéfaction par une méthode d'extraction de métaux tel que décrit ci-dessous sans combustion montre un taux de récupération des métaux insuffisant.

20 Récupération des métaux

Les cendres issues de la combustion sont envoyées vers une étape d'extraction des métaux dans laquelle les métaux sont séparés les uns des autres en une ou plusieurs sous-étape(s). Cette récupération des métaux est nécessaire, car le simple recyclage des cendres dans l'étape d'hydroconversion montre une activité catalytique très faible. D'une manière générale, l'étape d'extraction des métaux permet d'obtenir plusieurs effluents, chaque effluent contenant un métal spécifique, par exemple le Mo, le Ni ou le V, généralement sous forme de sel ou d'oxyde. Chaque effluent contenant un métal de catalyseur est dirigé vers une étape de préparation d'une solution aqueuse ou organique à base du métal identique au catalyseur ou à son précurseur utilisé dans l'étape d'hydroconversion. L'effluent contenant un métal issu de la charge étant non valorisable en tant que catalyseur (comme le vanadium par exemple) peut être valorisé en dehors du procédé.

Les conditions opératoires, les fluides et/ou méthodes d'extraction utilisés pour les différents métaux sont considérés comme connus de l'homme de l'art et déjà utilisés industriellement, comme par exemple décrit dans Marafi et al., Resources, Conservation and Recycling 53 (2008)1-26, US4432949, US4514369, US4544533, US4670229 ou US2007/0025899. Les différentes voies d'extraction de métaux connues incluent d'une manière générale la lixiviation par des solutions acides et/ou basiques, par l'ammoniaque ou des sels d'ammoniaque, la biolixiviation par des microorganismes, le traitement thermique à faible température (roasting) par des sels de sodium ou de potassium, la chlorination ou encore la récupération de métaux par voie électrolytique. La lixiviation par acides peut se faire par des acides inorganiques (HCl, H₂SO₄, HNO₃) ou des acides organiques (acide oxalique, acide lactique, acide citrique, acide glycolique, acide phtalique, acide malonique, acide succinique, acide salicylique, acide tartrique...). Pour la lixiviation basique on utilise en générale l'ammoniaque, des sels d'ammoniaque, de la soude ou le Na₂CO₃. Dans les deux cas, des agents oxydants (H₂O₂, Fe(NO₃)₃, Al(NO₃)₃...) peuvent être présents pour faciliter l'extraction. Une fois les métaux en solution, ils peuvent être isolés par précipitation sélective (à différents pH et/ou avec des agents différents) et/ou par des agents d'extraction (oximes, beta-diketone...).

De préférence, l'étape d'extraction des métaux selon l'invention comprend une lixiviation par au moins une solution acide et/ou basique.

Préparation de solution(s) catalytique(s)

Les métaux récupérés après l'étape d'extraction sont généralement sous forme de sel ou d'oxyde. La préparation des solutions catalytiques pour produire les solutions organiques ou aqueuses est connue par l'homme du métier et a été décrite dans la partie hydroconversion. La préparation des solutions catalytiques concerne notamment les métaux molybdène et nickel, le vanadium étant généralement valorisé comme pentoxyde de vanadium, ou en combinaison avec le fer, pour l'élaboration de ferrovandium, en dehors du procédé.

Le taux de récupération en métaux valorisé comme catalyseur pour le procédé d'hydroconversion en slurry ou pour le vanadium est au moins 50 % pds, de préférence au moins 65 % pds et plus généralement 70 %pds.

Description des figures

La figure 1 montre un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières intégrant une technologie slurry sans récupération des métaux.

5 La figure 2 décrit un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières selon l'invention. On décrit essentiellement l'installation et le procédé selon l'invention. On ne reprendra pas les conditions opératoires décrites précédemment.

Dans la figure 1, la charge **1** alimente la section d'hydroconversion catalytique en slurry **A**. Cette section d'hydroconversion catalytique en slurry est constituée d'un four de préchauffe pour la charge **1** et l'hydrogène **2** et d'une section réactionnelle constituée d'un ou plusieurs réacteurs disposés en série et/ou en parallèle, selon la capacité requise. On injecte également le catalyseur **4** ou son précurseur, ainsi que l'additif **3** optionnel. Le catalyseur **4** est maintenu en suspension dans le réacteur, circule du bas vers le haut du réacteur avec la charge, et est évacué avec l'effluent. L'effluent **5** issu de l'hydroconversion est dirigé vers une section de séparation à haute pression et haute température **B** qui permet de séparer une fraction convertie à l'état gazeuse **6**, dite fraction légère, et une fraction résiduelle non convertie liquide/solide **8**. La fraction légère **6** peut être dirigée vers une section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage **C**. Une coupe externe **7** provenant généralement d'un autre procédé existant dans la raffinerie ou éventuellement hors de la raffinerie peut être amenée avant l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage. La fraction résiduelle non convertie **8** contenant le catalyseur et une fraction de particules solides utilisée comme éventuel additif et/ou formée au cours de la réaction est dirigée vers une étape de fractionnement **D**. L'étape de fractionnement **D** est de préférence une distillation sous vide permettant de concentrer en pied de colonne le résidu sous vide **10** riche en métaux et de récupérer en tête de colonne un ou plusieurs effluents **9**. Dans ce schéma de valorisation d'une charge lourde par un procédé de hydroconversion en slurry utilisé traditionnellement, le résidu sous vide **10** riche en métaux est valorisé comme combustible à très forte viscosité ou comme combustible solide après pelletisation, par exemple pour produire de la chaleur et de l'électricité sur site ou à l'extérieur ou encore comme combustible en

cimenterie. Les métaux ne sont, a priori, pas récupérés. Le ou les effluents **9** ainsi produit(s) est(seront) habituellement dirigé(s) via la ligne **24** pour une faible part vers l'unité d'hydroconversion en slurry **A** où ils peuvent être directement recyclés dans la zone réactionnelle ou alors il(s) peut(vent) servir à la préparation des précurseurs catalytiques avant injection dans la charge **1** et pour une autre part vers l'unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage **C** via la ligne **25** en mélange avec les effluents **6** et/ou **7** dans des proportions égales ou différentes en fonction de la qualité des produits obtenus.

Dans la figure 2, les étapes (et signes de références) d'hydroconversion, de séparation HPHT, d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et de distillation sous vide sont identiques à la figure 1. Le résidu sous vide **10** soutiré en pied de distillation sous vide **D** est dirigé vers une étape de conversion thermique de type cokéfaction **E** pour concentrer l'effluent **10**. L'effluent liquide produit lors de la cokéfaction et ayant un point d'ébullition inférieur à une température comprise entre 300 et 400°C (LCGO) **11** peut être envoyé vers la section d'hydrotraitement/hydrocraquage **C** en mélange via la ligne **22** avec l'effluent **6** et/ou **7**. Le produit liquide ayant un point d'ébullition supérieure à une température comprise entre 300 et 400°C (HCGO) **12** est de préférence envoyé vers la section de conversion en slurry **A** via la ligne **23** en mélange avec la charge **1**. Il peut également être envoyé vers la section d'hydrotraitement/hydrocraquage **C** en mélange via la ligne **28** avec l'effluent **6** et/ou **7**, et/ou vers l'étape de distillation sous vide **D** via la ligne **29** en mélange avec l'effluent **8**. L'effluent solide contenant du coke **13** fortement concentré en métaux est dirigé en partie, et de préférence en totalité, vers une étape de réduction de la phase organique par une combustion à température modérée **F** afin de très fortement concentrer les métaux, sans perte notable par vaporisation et/ou sublimation vers les fumées. Une partie moins importante de l'effluent solide **13** peut être envoyée comme additif **3** via la ligne **50** dans l'étape d'hydroconversion **A**. L'effluent gazeux issu de la combustion **14** nécessite des étapes de purification (non représenté) afin de réduire l'émission de composés soufrés et azotés dans l'atmosphère. Le produit **15** issu de la combustion **F** est une phase minérale contenant en totalité, ou en quasi-totalité, les éléments métalliques contenus dans le solide **13**, sous forme de

cendres. Le produit **15** est envoyé vers une étape d'extraction des métaux **G** dans laquelle les métaux sont séparés les uns des autres en une ou plusieurs sous étape(s). L'effluent **16** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type molybdène sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **16** est dirigé ensuite vers une

5 étape de préparation **H** d'une solution organique ou aqueuse à base de molybdène **18** identique au catalyseur **4** ou à son précurseur recyclée en partie ou en totalité dans l'étape d'hydroconversion en slurry **A** via la ligne **40**. L'effluent **17** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type nickel sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **17** est ensuite dirigé vers une étape de préparation **I** d'une solution

10 organique ou aqueuse à base de nickel **19** identique au catalyseur **4** ou à son précurseur recyclée en partie ou en totalité dans l'étape d'hydroconversion en slurry **A** via la ligne **41**. L'effluent **20** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type vanadium sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **20** peut être valorisé par exemple comme pentoxyde de vanadium, ou en combinaison avec le fer, pour

15 l'élaboration de ferovanadium.

Dans le cas préféré d'une hydroconversion en slurry utilisant du catalyseur à base de molybdène et nickel, l'hydroconversion met en œuvre un catalyseur finement dispersé de type nickel et molybdène de concentration respective de 160

20 ppm pds et de 600 ppm pds sous pression d'hydrogène. En considérant que l'unité industrielle a une capacité de 50 000 barils par jour et un taux d'utilisation de 90 % par an, la quantité de nickel et de molybdène consommée par an est donc de 0.4 et 1.6 kt/an respectivement. En considérant un coût du nickel de 25 k\$/t et du molybdène de 60 k\$/t, représentatifs des coûts moyens observés sur le marché des

25 métaux sur les 5 dernières années, le coût opératoire est de 100 millions de dollar par an.

Le procédé selon l'invention permet une valorisation d'une grande partie des métaux, nickel et molybdène, présents dans la fraction non convertie de l'effluent issu de l'hydroconversion en slurry. Le taux de récupération en métaux valorisé

30 comme catalyseur pour le procédé d'hydroconversion en slurry est au moins 50 % pds, de préférence au moins 65 % pds, et plus généralement 70 %pds. Ce recyclage de métaux permet donc de réduire le coût opératoire de 100 millions de dollar par an

à 30 millions de dollar par an. L'économie ainsi réalisée est de 70 millions de dollar permet dans un premier temps de payer les investissements supplémentaires nécessaires à la récupération de ces métaux. D'autre part, le vanadium présent dans la charge lourde à 400 ppm pds peut être valorisé comme ferrovanadium. En considérant un taux de récupération d'au moins 50% pds, de préférence au moins 65 % pds, et plus généralement 70% pds, la vente du vanadium est estimée, en considérant un coût moyen observé de 40 k\$/t sur le marché des métaux sur les 5 dernières années, à 12 millions de dollar par an. Cette vente permettra également dans un premier de temps de payer les investissements supplémentaires nécessaires à la récupération de ces métaux.

La récupération de ces métaux dans la fraction résiduelle non convertie permet de réduire la quantité globale de nickel et molybdène utilisée et de réduire ainsi l'impact environnemental du procédé d'hydroconversion en slurry. En considérant une récupération de 70% pds des métaux présents à l'entrée de la zone réactionnelle, la quantité de catalyseur en appoint est réduite à 0.1 t/an pour le nickel et 0.5 t/an pour le molybdène contre 0.4 t/an et 1.6 t/an sans recycle.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières contenant des métaux comprenant :

- 5 a) une étape d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry contenant au moins un métal, et éventuellement un additif solide,
- b) une étape de séparation de l'effluent d'hydroconversion sans décompression en une fraction dite légère contenant les composés bouillant à au plus 500°C et en une fraction résiduelle,
- 10 b') éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction résiduelle telle qu'obtenue à l'étape b), et il est obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,
- c) une étape de cokéfaction de ladite fraction résiduelle telle qu'obtenue à l'étape b) et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenue à l'étape b')
15 permettant d'obtenir un effluent solide contenant du coke,
- d) une étape de combustion dudit effluent solide contenant du coke à une température comprise entre 200 et 700°C permettant d'obtenir des cendres concentrées en métaux,
- e) une étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de
20 combustion,
- f) une étape de préparation de(s) solution(s) métallique(s) contenant au moins le métal du catalyseur qui est/sont recyclée(s) comme catalyseur dans l'étape d'hydroconversion.

25 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite fraction dite légère issue de l'étape de séparation sans décompression est soumise à au moins une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de cokéfaction est une cokéfaction retardée et opère à une température à la sortie des fours de chauffe de la charge comprise entre 460 et 530°C, de préférence 480
30 et 510°C, et une température à la sortie des ballons de maturation supérieure à

420°C, de préférence comprises entre 430 et 490°C, et une pression inférieure à 0.5 MPa, préférentiellement de 0.1 à 0.3 MPa, sous atmosphère inerte.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de combustion opère à une température de 400 à 550°C, en présence d'oxygène.

5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de combustion opère à une pression de – 0.1 à 1 MPa, préférentiellement de – 0.1 à 0.5 MPa et à une température de 400 à 550°C, en présence d'oxygène.

10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'extraction des métaux comprend une lixiviation par au moins une solution acide et/ou basique.

15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite fraction résiduelle issue de l'étape de séparation sans décompression est fractionnée par distillation sous vide en au moins une fraction distillat sous vide et une fraction résidu sous vide, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction résidu sous vide étant envoyée à l'étape de cokéfaction, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction distillat sous vide étant soumise à au moins une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

20 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie de l'effluent solide contenant du coke de l'étape de cokéfaction est recyclée comme additif dans l'étape d'hydroconversion.

25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge lourde pétrolière est une charge hydrocarbonée contenant au moins 50% pds de produit distillant au-dessus de 250°C et au moins 25% pds distillant au-dessus de 350°C, et contient au moins 50 ppm pds de métaux, au moins 0,5% pds de soufre et au moins 1% pds d'asphaltènes (asphaltènes à l'heptane).

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge lourde pétrolière est choisie parmi des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des asphaltes ou brais de désasphaltage,

de dérivés de procédés de conversion du pétrole, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, ou des mélanges de telles charges.

- 5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'hydroconversion opère à une pression de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa, une pression partielle d'hydrogène de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa, une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence de 420°C à 480°C et un temps de contact de 0.1h à 10 h, de préférence de 0.5h à 5 h.
- 10 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur en slurry est un catalyseur sulfuré contenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'additif est choisi dans le groupe formé par les oxydes minéraux, les catalyseurs usagés supportés contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB, les solides carbonés à faible teneur d'hydrogène ou des mélanges de tels additifs, ledit additif présentant une taille de particule inférieure à 1 mm.

1/2

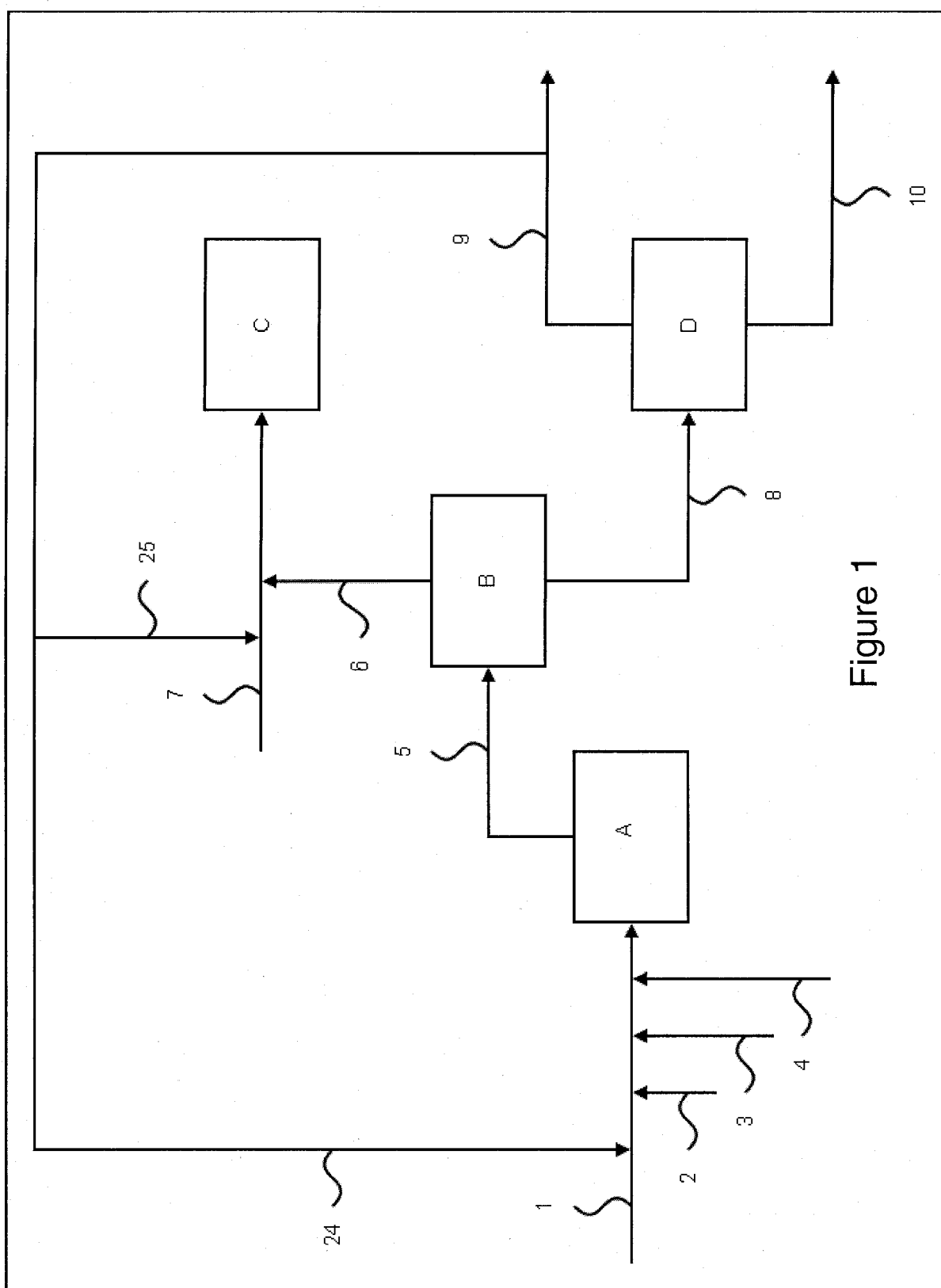


Figure 1

2/2

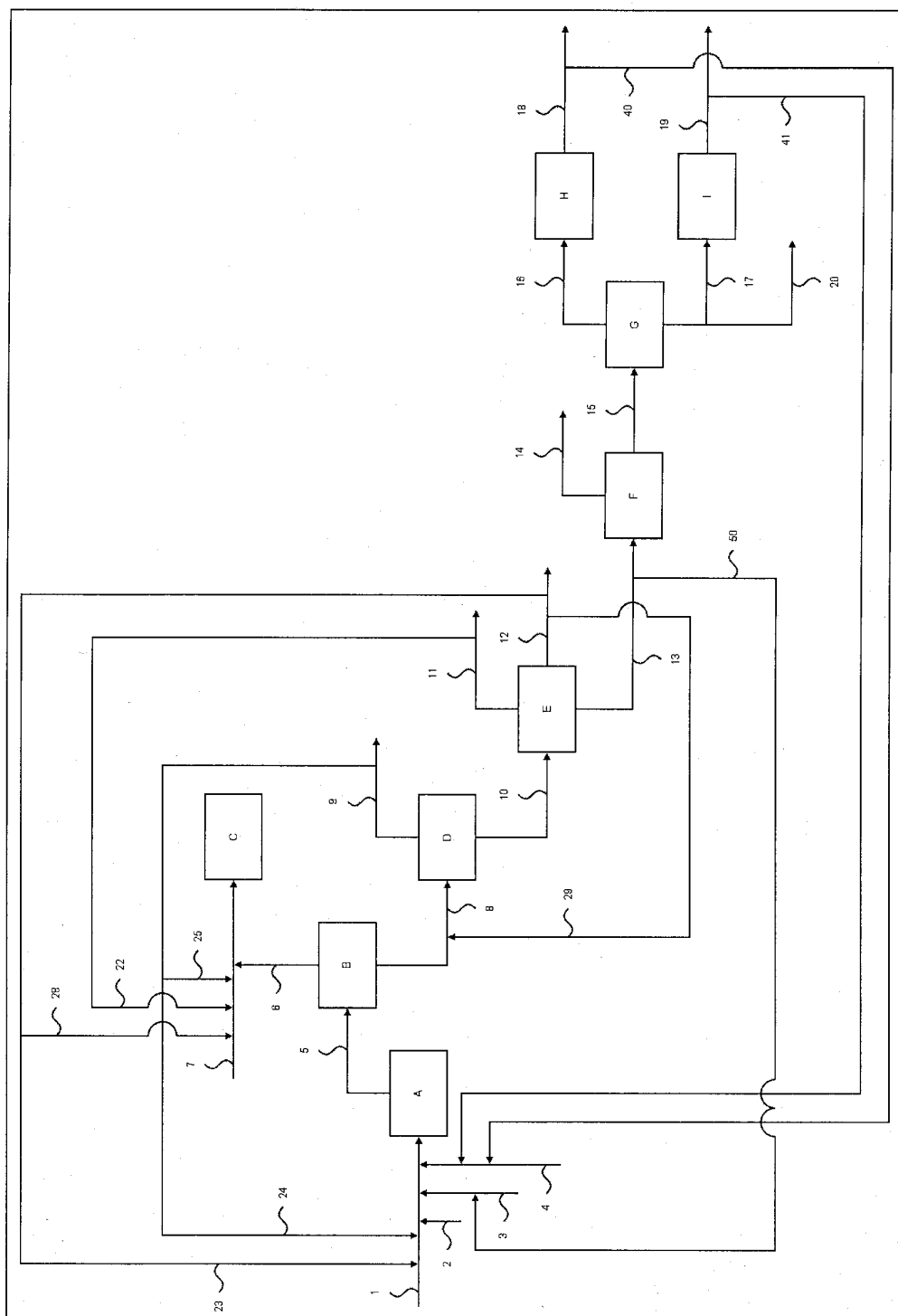


Figure 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 734968
FR 1001561

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		
X,D	US 6 511 937 B1 (BEARDEN JR ROBY [US] ET AL) 28 janvier 2003 (2003-01-28) * revendications 1,2,4; figure; exemple 1 * * colonne 2, ligne 40-61 * * colonne 3, ligne 28 - colonne 4, ligne 2 * * colonne 5, ligne 22-38 * -----	1-13	C10G67/14 C10G45/16 C10G31/06 C10G1/00 B01J23/90
A	WO 2009/070778 A2 (CHEVRON USA INC [US]; BHADURI RAHUL S [US]; POWERS CHRISTOPHER A [US];) 4 juin 2009 (2009-06-04) * revendications 26,27,30,31,38; figures 1-4 *	1,6	
A	US 4 710 486 A (LOPEZ JAIME [US] ET AL) 1 décembre 1987 (1987-12-01) * revendication 1; figure 4 * * colonne 10, ligne 24-40 * * colonne 11, ligne 51 - colonne 12, ligne 25 *	1,6	
A	US 4 178 227 A (ALDRIDGE CLYDE L [US] ET AL) 11 décembre 1979 (1979-12-11) * revendications 1,5; figure *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C10G
A	FR 2 910 352 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) * revendication 1 * * page 15, ligne 27-35 * * page 16, ligne 5-8,21-31 * -----	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 novembre 2010		Harf, Julien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1001561 FA 734968

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 **19-11-2010**

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
US 6511937	B1	28-01-2003	AU 7870200 A	23-04-2001
			CA 2386575 A1	19-04-2001
			EP 1228169 A1	07-08-2002
			JP 2003529629 T	07-10-2003
			NO 20021693 A	10-04-2002
			WO 0127225 A1	19-04-2001

WO 2009070778	A2	04-06-2009	AU 2008329625 A1	04-06-2009
			CA 2706957 A1	04-06-2009
			KR 20100101615 A	17-09-2010

US 4710486	A	01-12-1987	AUCUN	

US 4178227	A	11-12-1979	AUCUN	

FR 2910352	A1	27-06-2008	AU 2007249084 A1	10-07-2008
			CA 2615225 A1	21-06-2008
			CN 101255360 A	03-09-2008
			US 2008149531 A1	26-06-2008
