(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
26 juin 2014 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/096592 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 21/00 (2006.01) *C10G 21/14* (2006.01)
C10G 21/06 (2006.01) *C10G 67/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052795

(22) Date de dépôt international :
19 novembre 2013 (19.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12/03470 18 décembre 2012 (18.12.2012) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-malmaison (FR).

(72) Inventeurs : **MERDRIGNAC, Isabelle**; 0084 Lot Les Ecoarees, F-69970 Chaponnay (FR). **QUIGNARD, Alain**; 0021 Rue Vialon, F-38150 Roussillon (FR). **MOREL, Frédéric**; 8 avenue P. Doumer, F-78400 Chatou (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : METHOD FOR THE SELECTIVE DEASPHALTING OF HEAVY FEEDSTOCKS

(54) **Titre** : PROCEDE DE DESASPHALTAGE SELECTIF DE CHARGES LOURDES

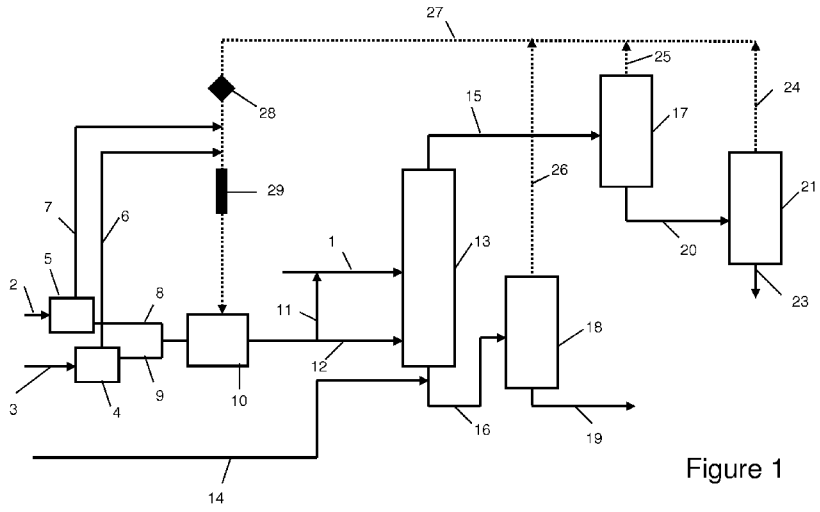


Figure 1

(57) **Abstract** : The present invention concerns a method for the selective deasphalting of a heavy feedstock by liquid-liquid extraction in one step in an extraction medium, said extraction being carried out by means of a mixture of at least one polar solvent and at least one apolar solvent, so as to obtain an asphalt phase and a deasphalted oil DAO phase, the proportions of said polar solvent and said apolar solvent of the solvent mixture being adjusted depending on the properties of the feedstock and the desired asphalt yield, said method being implemented in subcritical conditions for the mixture of solvents.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé de désasphaltage sélectif d'une charge lourde par extraction liquide/liquide

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/096592 A1

en une étape dans un milieu d'extraction, ladite extraction étant réalisée au moyen d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, de manière à obtenir une phase asphalte et une phase huile desasphaltée DAO, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange de solvant étant ajustées selon les propriétés de la charge et le rendement en asphalte souhaité, ledit procédé étant mis en œuvre dans les conditions subcritiques pour le mélange de solvants.

PROCEDE DE DESASPHALTAGE SELECTIF DE CHARGES LOURDES

Domaine de l'invention

La présente invention concerne le domaine de la purification de pétrole brut. Plus particulièrement, la présente invention concerne un nouveau procédé de désasphaltage sélectif d'une charge lourde, notamment de résidus de pétrole brut, par extraction liquide/liquide.

Art antérieur

Les résidus de pétrole brut contiennent des structures moléculaires telles que des résines, des maltènes et des asphaltènes, des produits aromatiques polyaromatiques, des produits organiques de poids moléculaire élevé, riches en hétéroatomes S, N et O auxquels sont complexés des métaux comme le nickel, le vanadium… Ces structures moléculaires présentent des inconvénients majeurs lors des procédés de raffinage. En effet, les performances des procédés de valorisation et de conversion se heurtent à des limitations qui sont principalement régies par la présence de ces structures moléculaires dites réfractaires.

Le plus souvent, les résidus de pétrole brut sont soumis à un traitement préalable de désasphaltage bien connu de l'homme du métier. Le principe du désasphaltage repose sur une séparation par précipitation d'un résidu pétrolier en deux phases: i) une phase dite "huile désasphaltée", encore appelée "matrice huile" ou "phase huile" ou DAO (De-Asphalted Oil selon la terminologie anglo-saxonne) qui est valorisable au moyen de divers procédés de raffinage; et ii) une phase dite "asphalte" ou parfois "pitch" (selon la terminologie anglo-saxonne) contenant les structures moléculaires réfractaires décrites ci-dessus. L'asphalte, de par sa qualité médiocre et son état variable qui peut passer d'une phase solide, puis pâteuse et enfin liquide selon les conditions de température, est un produit pénalisant pour les schémas de raffinage qu'il convient de minimiser.

Ce désasphaltage appelé dans la suite du texte désasphaltage classique est généralement mis en œuvre à l'aide d'un solvant de type paraffinique. Par exemple, les brevets US 4,305,812 et US 4,455,216 décrivent un désasphaltage sous forme d'une extraction à contre-courant dans une colonne avec plusieurs solvants de polarité croissante injectés à différentes hauteurs de la colonne.

Le brevet US 7,857,964 décrit l'impact de la nature du solvant paraffinique utilisé dans un procédé de désasphaltage sur les performances en hydrotraitement des résidus.

Le brevet US 2008/149534 traite d'un procédé de désasphaltage en cascade, notamment en deux étapes. Un premier solvant paraffinique à 5 ou 7 atomes de carbone (C5 ou C7) est utilisé pour extraire l'asphalte. L'huile desasphaltée DAO recueillie est ensuite traitée avec un autre solvant paraffinique contenant moins de carbone (C3 ou C4) pour séparer une fraction comprenant les résines de la matrice huile.

Les solutions proposées dans l'art antérieur sont toutes basées sur un désasphaltage classique qui, de par son principe, présente des limitations en termes de rendement et de flexibilité par rapport à la valorisation envisagée pour les résidus de pétrole. L'utilisation de solvants ou de mélange de solvants de type paraffinique dans le désasphaltage classique soufre d'une limitation du rendement en huile désasphaltée DAO, ledit rendement augmentant avec le poids moléculaire du solvant (jusqu'au solvant C6/C7) puis plafonnant à un seuil propre à chaque charge et chaque solvant.

L'objet de la présente invention est de remédier aux limitations précitées du désasphaltage classique en mettant en oeuvre un procédé de désasphaltage sélectif permettant d'aller au-delà du seuil de dépendance au solvant paraffinique utilisé. La solution proposée permet d'ajuster les propriétés de la charge de résidus en amont de sa valorisation tout en maximisant le rendement final en huile désasphaltée DAO.

La demanderesse propose un procédé de désasphaltage sélectif d'une charge lourde par extraction liquide/liquide en une étape dans un milieu d'extraction, ladite extraction étant réalisée au moyen d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire étant ajustées selon les propriétés de la charge et le rendement en asphalte souhaité, ledit procédé étant réalisé dans des conditions de température et de pression définies pour le mélange de solvants.

Objet de l'invention

La présente invention concerne un procédé de désasphaltage sélectif d'une charge lourde par extraction liquide/liquide en une étape dans un milieu d'extraction, ladite extraction étant réalisée au moyen d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, de manière à obtenir une phase asphalte et une phase huile desasphaltée DAO, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange de solvant étant ajustées selon les propriétés de la charge et le rendement en asphalte souhaité, ledit procédé étant mis en œuvre dans les conditions subcritiques pour le mélange de solvants.

Avantageusement selon l'invention, la proportion de solvant polaire dans le mélange de solvant polaire et de solvant apolaire est comprise entre 0,1 et 99,9%.

Avantageusement selon l'invention, le solvant polaire utilisé est choisi parmi les solvants aromatiques purs ou napthéno-aromatiques, les solvants polaires comportant des hétéro-éléments, ou leur mélange ou des coupes riches en aromatiques telles des coupes issues du FCC (Fluid Catalytic Cracking), des coupes dérivées du charbon, de la biomasse ou de mélange biomasse/charbon.

Avantageusement selon l'invention, le solvant apolaire utilisé comprend un solvant composé d'hydrocarbure(s) saturé(s) comprenant un nombre de carbone supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 9.

Avantageusement selon l'invention, le rapport de volume du mélange de solvants polaire et apolaire sur la masse de la charge est compris entre 1/1 et 10/1, exprimé en litres par kilogrammes.

Avantageusement selon l'invention, l'huile désasphaltée DAO extraite avec au moins en partie le mélange de solvant polaire et apolaire lors de l'étape d'extraction est soumise à une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée DAO est séparée du mélange de solvants dans des conditions supercritiques ou subcritiques.

Description des figures

La figure 1 représente un schéma de désasphaltage intégrant le procédé de désasphaltage sélectif selon l'invention.

La figure 2 représente un schéma de désasphaltage intégrant le procédé de désasphaltage sélectif selon l'invention dans lequel on utilise un fluxant dont le point d'ébullition est inférieur ou égal au point d'ébullition du solvant polaire du solvant selon l'invention.

Description détaillée de l'invention

Dans la suite du texte et dans ce qui précède, l'expression "mélange de solvants selon l'invention" est entendue comme signifiant un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire selon l'invention.

Le procédé selon l'invention est réalisé en une étape et comprend la mise en contact de la charge lourde à désasphalter avec un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire dans un milieu d'extraction. Les proportions de solvant polaire et apolaire sont ajustées d'une part selon les propriétés de la charge et le degré d'extraction d'asphalte souhaité et d'autre part selon les schémas et procédés ultérieurs de valorisation envisagés tels que l'hydrocraquage,

l'hydrotraitement, l'hydroconversion, le craquage catalytique, le craquage thermique,.....

Le procédé selon l'invention est un procédé de désasphaltage sélectif qui permet d'aller plus loin dans le maintien de la solubilisation dans la matrice huile de tout ou partie des structures moléculaires dites réfractaires. Il permet d'aller plus loin dans le maintien de la solubilisation dans la matrice huile de tout ou partie des structures polaires des résines lourdes et des asphaltènes qui sont les principaux constituants de la phase asphalte. L'invention permet ainsi de choisir quel type de structures polaires restent solubilisées dans la matrice huile. Par conséquent, le procédé de désasphaltage sélectif selon l'invention permet de n'extraire sélectivement de la charge qu'une partie de cet asphalte, c'est à dire les structures les plus polaires et les plus réfractaires dans les procédés de conversion et de raffinage.

L'asphalte extrait selon le procédé de l'invention correspondant à l'asphalte ultime composé essentiellement de structures moléculaires polyaromatiques et/ou hétéroatomiques réfractaires. Le rendement en asphalte est corrélée au rendement en huile DAO par la relation suivante:

Rendement en asphalte = 100-[rendement en huile DAO]

Conformément à l'invention, la charge utilisée est choisie parmi les charges d'origine pétrolière de type pétrole brut, ou une fraction résiduelle issue de pétroles bruts comme un résidu atmosphérique ou un résidu sous vide issu de brut dit conventionnel (degré API>20°), de brut lourd (degré API compris entre 10 et 20°) ou de brut extra lourd (degré API<10°). Ladite charge peut être également une fraction résiduelle issue de toute étape de prétraitement, comme par exemple, un hydrocraquage, un hydrotraitement ou un craquage thermique d'un de ces bruts ou d'un de ces résidus atmosphériques ou d'un de ces résidus sous vide. Ladite charge peut être également une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon (résidu atmosphérique ou sous vide) avec ou sans hydrogène, avec ou sans catalyseur, quelque soit le procédé utilisé ou encore une fraction résiduelle issue de

la liquéfaction directe de la biomasse ligno-cellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière résiduelle, avec ou sans hydrogène, avec ou sans catalyseur, quelque soit le procédé utilisé.

Le procédé selon l'invention peut-être réalisé dans une colonne d'extraction ou extracteur, de préférence dans un mélangeur-décanteur. Le procédé selon l'invention est réalisé par extraction liquide/liquide en une étape. De préférence, le mélange de solvants selon l'invention est introduit dans la colonne d'extraction ou un mélangeur-décanteur, à deux niveaux différents.

Selon le procédé de l'invention, l'extraction liquide/liquide est mise en œuvre en conditions subcritiques pour ledit mélange de solvants, c'est-à-dire à une température inférieure à la température critique du mélange de solvants. La température d'extraction est avantageusement comprise entre 50 et 350°C, de préférence entre 90 et 320°C, de manière plus préférée entre 100 et 310°C, de manière encore plus préférée entre 120 et 310°C, de manière encore plus préférée entre 150 et 310°C et la pression est avantageusement comprise entre 0,1 et 6 MPa, de préférence entre 2 et 6 MPa.

Le rapport de volume du mélange de solvants selon l'invention (volume de solvant polaire+volume de solvant apolaire) sur la masse de charge est généralement compris entre 1/1 et 10/1, de préférence entre 2/1 à 8/1 exprimé en litres par kilogrammes.

Le mélange de solvants de désasphaltage sélectif selon l'invention est un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire.

Le solvant polaire utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les solvants aromatiques purs ou napthéno-aromatique, les solvants polaires comportant des hétéro-éléments, ou leur mélange. Le solvant aromatique est avantageusement choisi parmi les hydrocarbures monoaromatiques, de préférence le benzène, le toluène ou les xylènes seuls ou en mélange; les diaromatiques ou polyaromatiques;

les hydrocarbures naphténo-hydrocarbures aromatiques tels que la tétraline ou l'indane; les hydrocarbures aromatiques hétéroatomiques (oxygénés, azotés, soufrés) ou tout autre famille de composés présentant un caractère plus polaire que les hydrocarbures saturés comme par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), le di-méthyl le formamide (DMF), le tetrahydrofurane (THF). Le solvant polaire utilisé dans le procédé selon l'invention peut être une coupe riche en aromatiques. Les coupes riches en aromatiques selon l'invention peuvent être par exemple des coupes issues du FCC (Fluid Catalytic Cracking) telles que l'essence lourde ou le LCO (LCO (light cycle oil). Citons également les coupes dérivées du charbon, de la biomasse ou de mélange biomasse/charbon avec éventuellement une charge pétrolière résiduelle après conversion thermochimique avec ou sans hydrogène, avec ou sans catalyseur. De manière préférée, le solvant polaire utilisé est un hydrocarbure monoaromatique pur ou en mélange avec un hydrocarbure aromatique.

Le solvant apolaire utilisé dans le procédé selon l'invention est de préférence un solvant composé d'hydrocarbure(s) saturé(s) comprenant un nombre de carbone supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 9. Ces solvants sont utilisés purs ou en mélange (par exemple: mélange d'alcanes et /ou de cycloalcanes ou bien de coupes pétrolières légères type naphta).

Avantageusement selon le procédé de l'invention, le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvants selon l'invention est supérieur au point d'ébullition du solvant apolaire.

Combinée aux conditions de température et de pression de l'extraction selon l'invention, la variation de la proportion entre le solvant polaire et apolaire constitue une véritable clef de réglage du procédé de désasphaltage sélectif selon l'invention. Pour une charge donnée, plus la proportion et/ou la polarité intrinsèque du solvant polaire dans le mélange de solvant est importante, plus le rendement en huile désasphaltée est important, une partie des structures polaires de la charge restant solubilisées et/ou dispersées dans la phase huile DAO. La diminution de la proportion de solvant polaire dans le mélange a pour effet l'augmentation de la

quantité de phase asphalténique recueillie. Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'extraire sélectivement et ce quelle que soit la charge, une fraction d'asphalte dite ultime, enrichie en impuretés et en composés réfractaires à la valorisation, tout en laissant solubilisée dans la matrice huile au moins une partie des structures polaires des résines lourdes et des asphaltènes les moins polaires non réfractaires lors de la valorisation.

Selon l'invention, la proportion de solvant polaire dans le mélange de solvant polaire et de solvant apolaire est comprise entre 0,1 et 99,9%, de préférence entre 0,1 et 95%, de manière préférée entre 1 et 95%, de manière plus préférée entre 1 et 90%, de manière encore plus préférée entre 1 et 85%, et de manière très préférée entre 1 et 80%.

La proportion de solvant polaire dans le mélange de solvant polaire et apolaire est fonction de la sélectivité souhaitée c'est-à-dire du rendement en huile désasphaltée DAO désiré. Ceci dépend des objectifs du schéma de procédés dans lequel est intégré le procédé selon l'invention et du marché visé

La proportion de solvant polaire dans le mélange de solvant polaire et apolaire est également fonction de la nature de la charge, les structures moléculaires composant une charge variant d'une charge à une autre. Toutes les charges ne présentent pas un caractère réfractaire identique. Le taux d'asphalte à extraire n'est pas forcément le même en fonction de la nature de la charge.

La nature de la charge, dépend également de son origine : pétrolière, issue du charbon ou de la biomasse.

Selon le procédé de l'invention, l'huile désasphaltée DAO extraite avec au moins en partie le mélange de solvants selon l'invention lors de l'étape d'extraction peut être avantageusement soumise à une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée DAO est séparée du mélange de solvants selon l'invention ou au moins une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée DAO est séparée

uniquement du solvant apolaire, dans des conditions de solvant supercritiques ou subcritiques pour le mélange de solvants, de manière préférée dans des conditions supercritiques. A l'issue de cette étape, l'huile désasphaltée DAO est de préférence envoyée dans un stripper avant d'être récupérée. Le mélange de solvants polaire et apolaire est avantageusement recyclé après séparation et la proportion apolaire/polaire est vérifiée en ligne et réajustée au besoin via des bacs d'appoint contenant individuellement les solvants polaire et apolaire.

La phase asphalte (ou l'asphalte) séparée de l'étape d'extraction selon l'invention est de préférence à l'état liquide et est généralement diluée au moins en partie avec une portion du mélange de solvants selon l'invention, dont la quantité peut aller jusqu'à 200%, de préférence entre 30 et 80% du volume d'asphalte soutiré. L'asphalte extrait avec au moins en partie le mélange de solvants polaire et apolaire à l'issue de l'étape d'extraction peut être mélangé avec au moins un fluxant de manière à être soutirée plus facilement. Le fluxant utilisé peut être tout solvant ou mélange de solvant pouvant solubiliser ou disperser l'asphalte. Le fluxant peut être un solvant polaire choisi parmi les hydrocarbures monoaromatiques, de préférence le benzène, le toluène ou le xylène; les diaromatiques ou polyaromatiques; les hydrocarbures naphténo-hydrocarbures aromatiques tels que la tétraline ou l'indane; les hydrocarbures aromatiques hétéroatomiques; les solvants polaires à poids moléculaire correspondant à des températures d'ébullition comprises par exemple entre 200°C et 600°C telles que un LCO (light cycle oil de FCC), un HCO (Heavy cycle oil de FCC), slurry de FCC, HCGO (heavy coker gas-oil), ou un extrait aromatique ou une coupe extra-aromatique extraite d'une chaine huile, les coupes VGO issues d'une conversion de fractions résiduelles et/ou de charbon et/ou de biomasse.

Le rapport de volume de fluxant sur la masse de l'asphalte est déterminé de manière à ce que le mélange puisse être facilement soutiré.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, lorsque le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvant selon l'invention est inférieur au point

d'ébullition du fluxant, la phase asphalte en mélange avec le fluxant et au moins en partie le solvant selon l'invention sont avantageusement soumises à une étape de séparation dans laquelle le solvant selon l'invention est séparé d'un mélange de la phase asphalte et du fluxant. Avantageusement, le solvant selon l'invention obtenu à l'issue de cette étape est recyclé à l'étape d'extraction du procédé selon l'invention, de préférence en mélange avec le solvant séparé de l'huile désasphaltée DAO.

Le mélange de la phase asphalte et du fluxant séparé peut être soumise à une étape de séparation dans laquelle la phase asphalte est au moins en partie séparée du fluxant. Avantageusement, le fluxant obtenu à l'issue de cette séparation est recyclé dans le procédé selon l'invention pour le soutirage de l'asphalte dans l'étape d'extraction selon l'invention.

Selon une seconde variante du procédé de l'invention, lorsque le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvants selon l'invention est supérieur ou égal au point d'ébullition du fluxant, la phase asphalte en mélange avec le fluxant et au moins en partie le mélange de solvants selon l'invention sont avantageusement soumises à une étape de séparation préalable dans laquelle la phase asphalte est séparée du fluxant et du mélange de solvants selon l'invention. Une fois la phase asphalte séparée, le mélange du fluxant et des solvants provenant du mélange de solvants selon l'invention est avantageusement soumise à une étape de séparation dans laquelle on sépare le fluxant, le solvant polaire, le solvant apolaire individuellement.

Selon la seconde variante du procédé selon l'invention, ledit fluxant séparé est avantageusement recyclé dans le procédé selon l'invention pour le soutirage de l'asphalte dans l'étape d'extraction selon l'invention.

Selon la seconde variante du procédé selon l'invention, le solvant polaire et le solvant apolaire séparés du fluxant sont recyclés à l'étape d'extraction du procédé selon l'invention après avoir été individuellement renvoyés dans des bacs d'appoint placés en amont de l'étape d'extraction. Ces bacs sont utilisés comme réservoir pour

constituer le mélange de solvants polaire et apolaire mis en œuvre dans le l'étape d'extraction selon l'invention ou pour en ajuster les proportions.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre une amélioration considérable du rendement en huile désasphaltée DAO sur toute une gamme jusque là inexplorée par le désasphaltage classique. Pour une charge donnée dont le rendement en huile désasphaltée DAO obtenu est plafonné à 75% (extraction au normal heptane), le désasphaltage sélectif selon l'invention permet de couvrir par ajustement de la proportion solvant polaire et de solvant apolaire la gamme 75-99,9% de rendement en huile désasphaltée DAO.

Le rendement en huile désasphaltée DAO selon l'invention quel que soit la charge est avantageusement compris 50 et 99,9%, de préférence entre 75 et 99,9%, de manière plus préférée entre 80 et 99,9%.

Le procédé selon l'invention, de par sa sélectivité et sa flexibilité, permet l'obtention d'une fraction asphalte avec un rendement en asphalte pouvant être largement plus bas que celui pouvant être obtenu par un procédé de désasphaltage classique pour une charge donnée. Ledit rendement en asphalte est avantageusement compris entre 1 et 50%, de préférence entre 1 et 25%, de manière plus préférée entre 1 et 20%.

La présente invention présente l'avantage d'un gain double à savoir : i) une amélioration des propriétés des charges initiales permettant une valorisation plus aisée et plus performante tout en ii) limitant de manière contrôlée le rendement en asphalte.

Description des figures

Selon un mode de réalisation décrit dans la figure 1, la charge (1) préalablement chauffée à l'aide de fours et/ou d'échangeurs (non représentés) est introduite dans un extracteur (13) telle qu'une colonne d'extraction, de préférence un mélangeur-

décanteur. Le mélange de solvant polaire (3) et de solvant apolaire (2) est réalisé en amont dans un mélangeur (10) alimenté par deux bacs d'appoint remplis chacun séparément de solvant polaire (bac 4) et de solvant apolaire (bac 5). Le mélange de solvants est de préférence introduit dans l'extracteur (13) à deux niveaux différents. Au moins une partie du mélange de solvants est envoyée par la conduite 11 en mélange avec la charge introduite dans l'extracteur (13) par la conduite 1. Au moins une autre partie du mélange de solvants est envoyée directement dans l'extracteur (13) par la conduite 12 dans lequel l'extraction est réalisée dans des conditions selon l'invention définies plus haut.

A l'issue de l'étape d'extraction, l'huile désasphaltée DAO extraite en mélange avec au moins en partie du mélange de solvants selon l'invention est envoyée par la conduite 15 vers un séparateur (17) dans lequel l'huile désasphaltée DAO est séparée du solvant selon l'invention (25). Ledit mélange est avantageusement séparé dans le séparateur en conditions supercritiques ou subcritiques. L'huile désasphaltée DAO est ensuite de préférence envoyée dans une unité ou colonne de strippage (21) par la conduite 20, avant d'être récupérée par la conduite 23. Le solvant issu du stripper est envoyé vers la ligne 27 par la conduite 24.

Selon la figure 1, l'asphalte contenant également le mélange de solvants selon l'invention est soutiré de l'extracteur (13) sous forme d'un mélange liquide ou sous forme d'un solide dispersé à l'aide d'un fluxant envoyé par la conduite 14. Le mélange d'asphalte, de solvant selon l'invention et de fluxant est ensuite envoyé par la conduite 16 vers un séparateur ou une colonne de stripage (18) dans lequel, lorsque le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvants selon l'invention est inférieur à celui du fluxant, l'asphalte et le fluxant sont séparés du solvant selon l'invention. L'asphalte et le fluxant sont récupérés par la conduite 19 et le solvant selon l'invention est envoyé vers la ligne 27 par la conduite 26.

Le solvant issu des séparateurs (17,18) et du stripper (21) est avantageusement recyclé en interne au procédé d'extraction par la ligne (27). La composition du mélange de solvants polaire et apolaire est de préférence vérifiée en ligne par un

densimètre ou un réfractomètre (28). Les proportions de solvant polaire et de solvant apolaire sont, au besoin, réajustées avec un appoint de solvant polaire et de solvant apolaire respectivement acheminés des bacs d'appoint 4 et 5 par les conduites 6 et 7. Le mélange ainsi réajusté est avantageusement homogénéisé dans un mélangeur de type statique (29) avant d'être envoyé dans le mélangeur (10).

La figure 2 représente un schéma de réalisation du procédé selon l'invention dans lequel le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvant selon l'invention est supérieur ou égal au point d'ébullition du fluxant. Dans ce cas, l'asphalte est avantageusement séparé en amont du mélange de solvants selon l'invention et du fluxant avant de séparer chacun des solvants polaire et apolaire du fluxant pour un recyclage optimum. La figure 2 comporte la même légende que celle de la figure 1 à l'exception de la partie concernant la séparation du solvant selon l'invention, de l'asphalte et du fluxant.

Ainsi selon la figure 2, le mélange d'asphalte, de solvant selon l'invention et de fluxant séparé de l'extracteur (13) est envoyé par la conduite 16 vers un séparateur (31) dans lequel l'asphalte est séparé et récupéré par la conduite 32. Le solvant selon l'invention et le fluxant issus du séparateur (31) sont ensuite envoyés dans un séparateur (34) par la conduite 33 dans lequel le fluxant, le solvant polaire et le solvant apolaire sont individuellement séparés respectivement par les conduites 37, 35 et 36. Le solvant polaire et le solvant apolaire sont renvoyés respectivement dans les bacs d'appoint 4 et 5 (conduites 35, 36). Le fluxant séparé du séparateur (34) est renvoyé par la conduite 37 vers la ligne 14 d'alimentation en fluxant.

La nécessité du recyclage du fluxant peut dépendre du schéma de valorisation de l'asphalte sélectionné, c'est-à-dire, la valorisation de l'asphalte fluxé ou non fluxé.

Avantageusement selon le procédé de l'invention, l'extraction de l'asphalte peut être opérée de différentes manières.

Dans un mode de réalisation, l'asphalte est extrait en batch sous forme solide via deux ballons en parallèle comme dans le système de récupération du coke (delayed coker selon la terminologie anglo-saxonne). L'asphalte est accumulé alternativement dans les ballons et récupéré mécaniquement par ouverture des capacités.

Un autre mode de réalisation consiste à solidifier l'asphalte par floculation dans de l'eau. L'asphalte recueilli est ainsi prêt au transport et/ou au stockage.

Dans autre mode de réalisation du procédé de l'invention, l'asphalte est soutiré de l'extracteur en mode slurry. L'asphalte solide est alors véhiculé par un fluide différent du solvant et du fluxant. La séparation de l'asphalte dudit fluide est effectuée par filtration. On utilise avantageusement au moins un fluide développant un pouvoir solvant de l'asphalte en conditions supercritiques. La séparation de l'asphalte et du fluide se fait par la suite en se plaçant avantageusement dans des conditions subcritiques ou supercritiques.

Exemples

On utilise une charge composée de 70% poids de résidu atmosphérique Arabian medium et de 30% poids de résidu sous vide Arabian light (RA AM/RSV AL) avec les caractéristiques suivantes:

Densité 15/4	0,991
Soufre (% masse)	3,91
Carbone Conradson (%)	14,3
Asphaltes C7 (% masse)	6,1
Asphaltes C5 (% masse)	11,3
Ni (ppm)	24,7
V (ppm)	80,4

L'expérimentation a été effectuée au laboratoire.

La charge est soumise à un désasphaltage selon les conditions suivantes

Système	Mélangeur-décanteur
Rapport solvant/charge (v/m)	5/1
Solvants testés	nC5 nC7 nC7/toluène (m/m): 95/5; 90/10; 85/15; 75/25.
Temps d'agitation	1 heure
Température	à reflux selon le solvant (comprise entre 90 et 115°C)
Pression	atmosphérique
Décantation	1 heure
Rendement	massique

Rendements en huile désasphaltée DAO obtenus

L'évolution du rendement en huile désasphaltée DAO en fonction de la nature du solvant précipitant est illustrée dans la figure 3. Dans le cas d'un solvant comprenant 100% de molécules paraffiniques avec un nombre de carbone inférieur ou égal à 7, le rendement en huile désasphaltée DAO plafonne pour la charge utilisée à 94%. Ce pourcentage correspond au domaine du désasphaltage classique. L'ajout de solvant polaire dans le solvant permet d'aller au-delà de ce seuil. En faisant varier le rapport volumique solvant polaire sur le solvant apolaire, des rendements en huile désasphaltée DAO compris entre 94 et 99,9% sont obtenus dans les conditions selon l'invention, par conséquent les rendements en asphalte compris entre 0,1 et 6% sont obtenus.

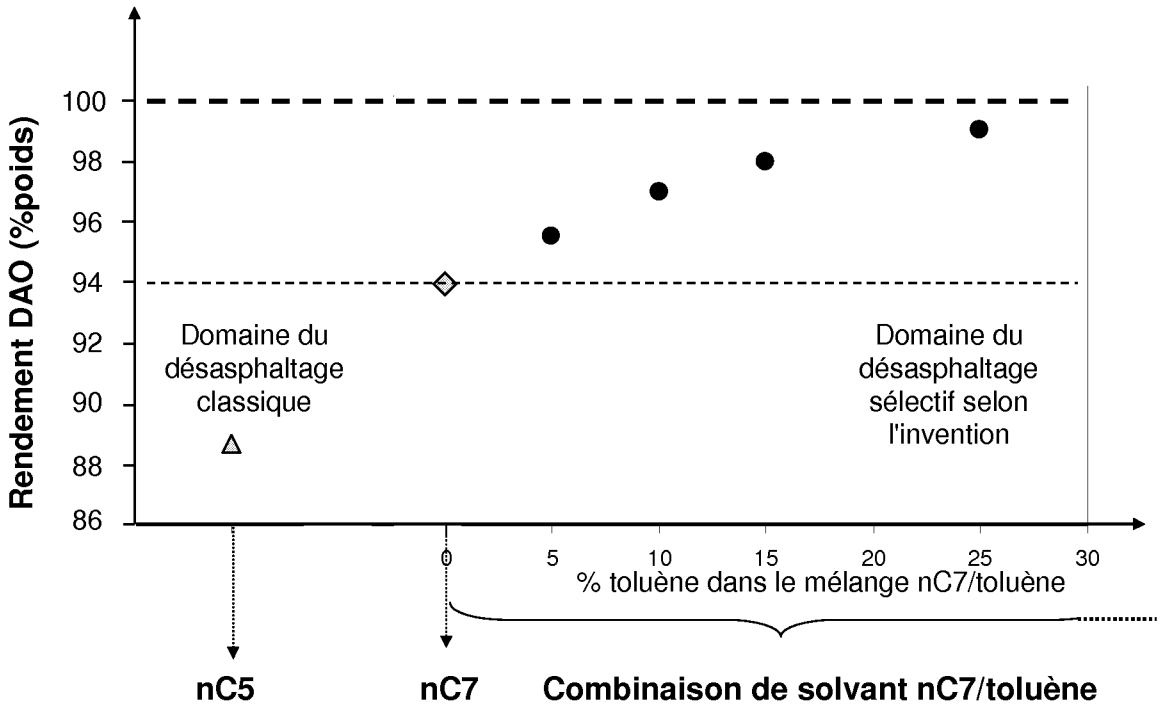


Figure 3. Évolution du rendement en huile désasphaltée DAO en fonction de la nature du solvant précipitant pour la charge RA AM/RSV AL dans les conditions de désasphaltage classique et dans les conditions selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de désasphaltage sélectif d'une charge lourde par extraction liquide/liquide en une étape dans un milieu d'extraction, ladite extraction étant réalisée au moyen d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire, de manière à obtenir une phase asphalte et une phase huile desasphaltée DAO, les proportions dudit solvant polaire et dudit solvant apolaire du mélange de solvant étant ajustées selon les propriétés de la charge et le rendement en asphalte souhaité, ledit procédé étant mis en œuvre dans les conditions subcritiques pour le mélange de solvants.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ladite extraction liquide/liquide est réalisée dans une colonne d'extraction ou dans un mélangeur-décanteur.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le mélange de solvants est introduit dans la colonne d'extraction ou dans un mélangeur-décanteur, à deux niveaux différents.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la proportion de solvant polaire dans le mélange de solvant polaire et de solvant apolaire est comprise entre 0,1 et 99,9%.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solvant polaire utilisé est choisi parmi les solvants aromatiques purs ou napthéno-aromatiques, les solvants polaires comportant des hétéro-éléments, ou leur mélange ou des coupes riches en aromatiques telles des coupes issues du FCC (Fluid Catalytic Cracking), des coupes dérivées du charbon, de la biomasse ou de mélange biomasse/charbon.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le solvant apolaire utilisé comprend un solvant composé d'hydrocarbure saturé comprenant un nombre de carbone supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 9.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport de volume du mélange de solvants polaire et apolaire sur la masse de la charge est compris entre 1/1 et 10/1, exprimé en litres par kilogrammes.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge est choisie parmi les charges d'origine pétrolière de type pétrole brut, résidu atmosphérique, de type résidu sous vide issu de brut dit conventionnel, de brut lourd ou de brut extra lourd, une fraction résiduelle issue de tout procédé de prétraitement tels que un hydrocraquage, un hydrotraitement, un craquage thermique d'un de ces bruts ou d'un de ces résidus atmosphérique ou d'un de ces résidus sous vide, une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de la biomasse ligno-cellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière résiduelle.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel, l'huile désasphaltée DAO extraite avec au moins en partie le mélange de solvants polaire et apolaire lors de l'étape d'extraction est soumise à une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée DAO est séparée du mélange de solvants ou au moins une étape de séparation dans laquelle l'huile désasphaltée DAO est séparée uniquement du solvant apolaire dans des conditions supercritiques ou subcritiques.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le mélange de solvants polaire et apolaire séparé est recyclé dans l'étape d'extraction, les quantités et la proportion de solvants polaire et apolaire étant vérifiées en ligne et réajustée au besoin au moyen de bacs d'appoint.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la phase asphalte extraite avec au moins en partie le mélange de solvants polaire et apolaire à l'issue de l'étape d'extraction est mise en mélange avec au moins un fluxant de manière à être soutirée plus facilement.

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel, lorsque le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvants polaire et apolaire est inférieur au point d'ébullition du fluxant, la phase asphalte en mélange avec le fluxant et au moins en partie le mélange de solvants polaire et apolaire sont soumises à une étape de séparation dans laquelle le mélange de solvants polaire et apolaire est séparé d'un mélange de la phase asphalte et du fluxant.

13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel, le mélange de la phase asphalte et du fluxant est soumis à une étape de séparation dans laquelle la phase asphalte est séparé du fluxant.

14. Procédé selon la revendication 11 dans lequel, lorsque le point d'ébullition du solvant polaire du mélange de solvants polaire et apolaire est supérieur ou égal au point d'ébullition du fluxant, la phase asphalte en mélange avec le fluxant et au moins en partie le mélange de solvants polaire et apolaire sont soumises à une étape de séparation dans laquelle la phase asphalte est séparée du fluxant et du mélange de solvant polaire et apolaire.

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel, le fluxant et le mélange de solvants polaire et apolaire sont soumis à une étape de séparation dans laquelle le fluxant, le solvant polaire et le solvant apolaire sont individuellement séparés.

16. Procédé selon les revendications 13 et 15 dans lequel le fluxant séparé de la phase asphalte ou le fluxant séparé du solvant polaire et du solvant apolaire est recyclé pour le soutirage de l'asphalte dans l'étape d'extraction.

17. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le mélange de solvants polaire et apolaire séparé du mélange de la phase asphalte et du fluxant est recyclé à l'étape d'extraction du procédé selon l'invention.

18. Procédé selon la revendication 15 dans lequel le solvant polaire et le solvant apolaire individuellement séparés sont préalablement envoyés vers des bacs

d'appoint placés en amont de l'étape d'extraction pour constituer le mélange de solvants polaire et apolaire dans les proportions mises en œuvre dans l'étape d'extraction.

19. Procédé selon les revendications 13 et 14 dans lequel l'extraction de la phase asphalte est réalisée en batch sous forme solide ou par floculation dans de l'eau ou en mode slurry avec au moins un fluide.

Figure 1

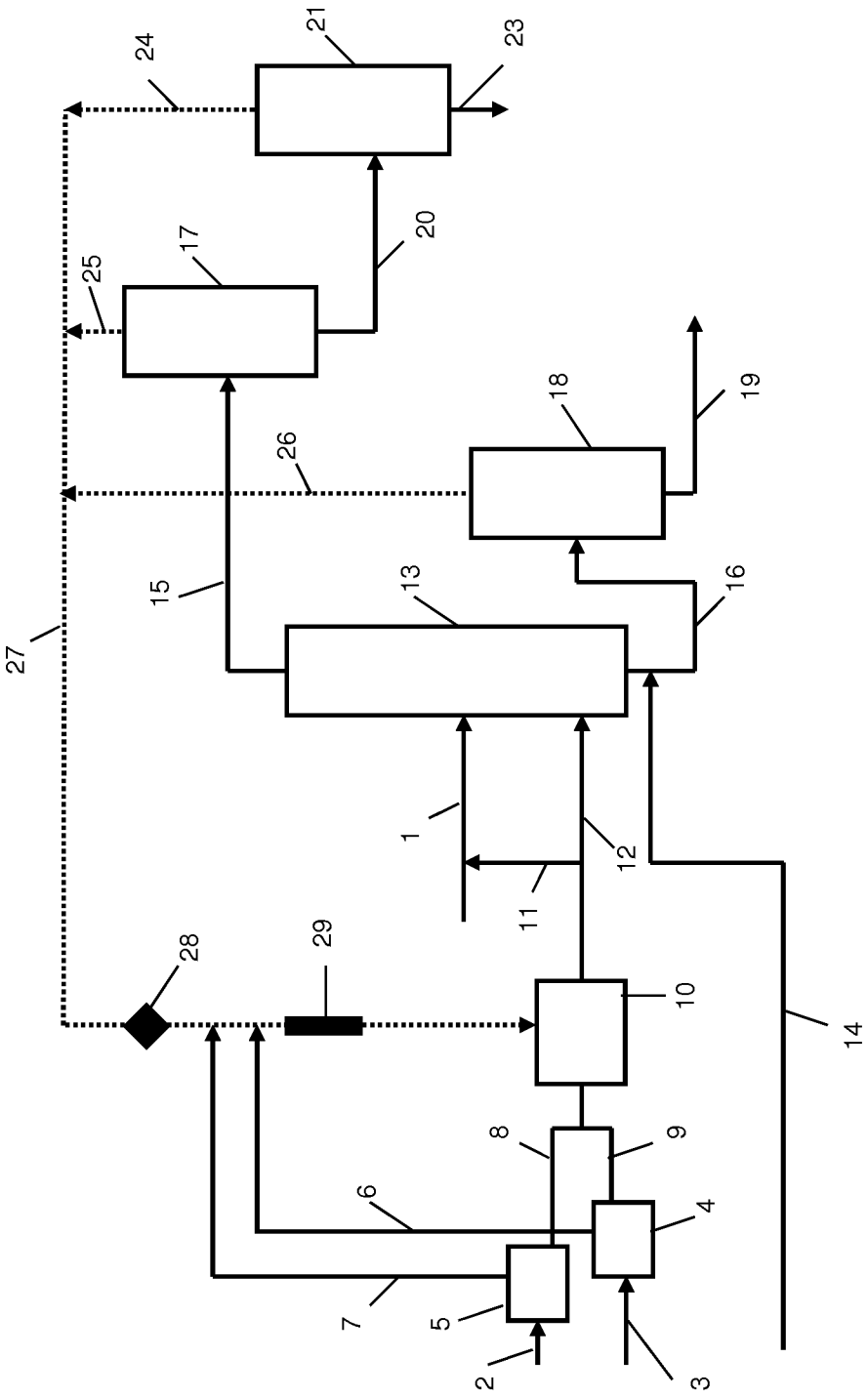
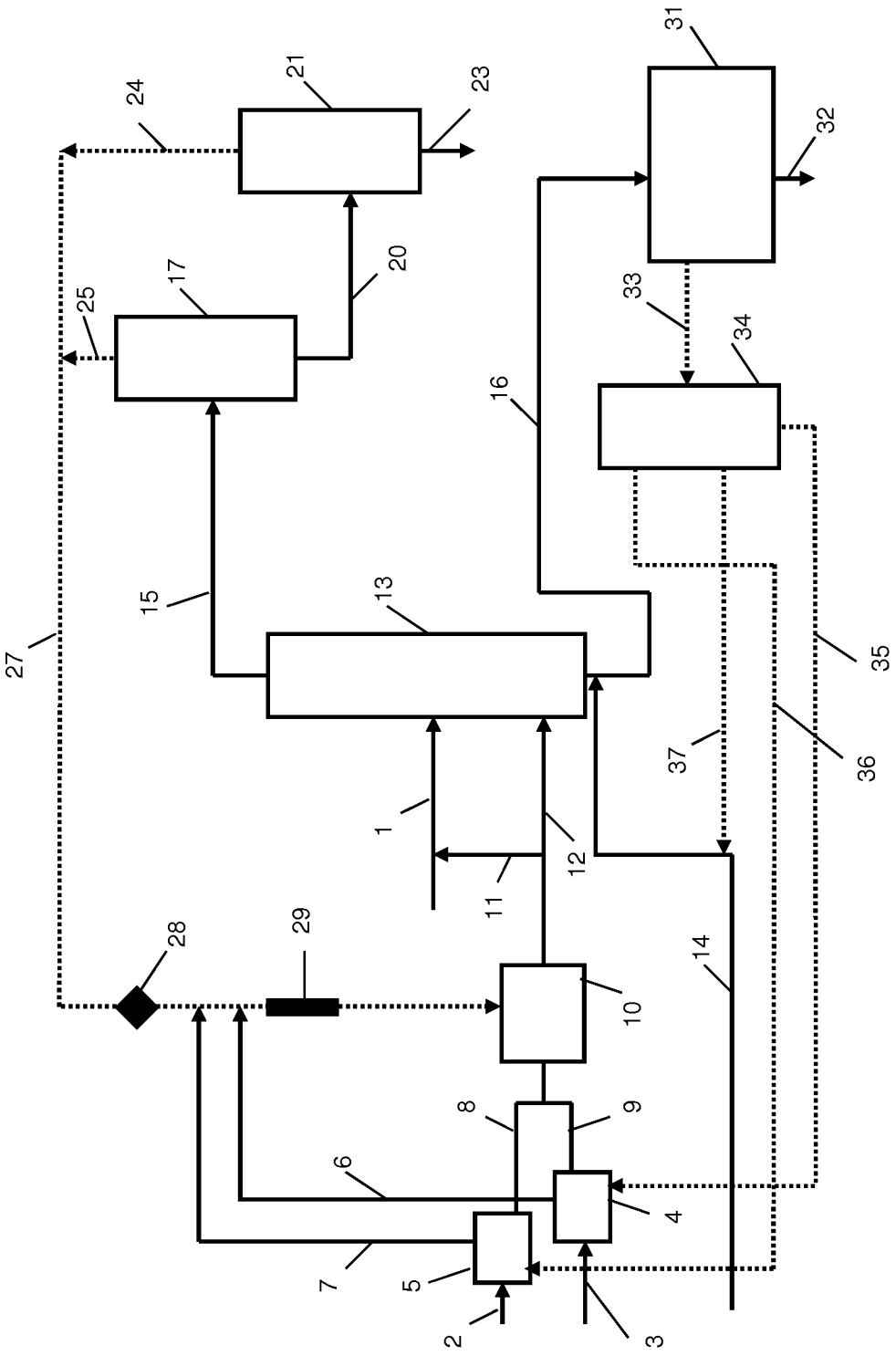


Figure 2


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
20
21
23
24
25
27
28
29
31
32
33
34
35
36
37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G21/00 C10G21/06 C10G21/14 C10G67/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 708 051 A (SOCONY VACUUM OIL CO INC) 28 April 1954 (1954-04-28) claims 1,5,7; figure 3; table IX	1-19
X	US 4 455 216 A (ANGEVINE PHILIP J [US] ET AL) 19 June 1984 (1984-06-19) cited in the application claims 1,3	1-19
X	US 4 305 812 A (SHIH STUART S ET AL) 15 December 1981 (1981-12-15) cited in the application claim 1; example 1; table 2	1-19
A	US 4 450 067 A (ANGEVINE PHILIP J [US] ET AL) 22 May 1984 (1984-05-22) claim 1; figure 1 column 3, lines 12-31	1-19

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 February 2014	20/02/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Harf, Julien

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052795

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 958 656 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 October 2011 (2011-10-14) claims 1-4 page 15, lines 8-27 page 16, lines 12-26	1-19
A	FR 2 964 388 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 9 March 2012 (2012-03-09) claim 1 page 6, lines 29-36	11-19
A	FR 2 933 709 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 January 2010 (2010-01-15) claims 1,2,9,10	11-19

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/052795

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 708051 A	28-04-1954	NONE	
US 4455216 A	19-06-1984	CA 1160976 A1	24-01-1984
		US 4455216 A	19-06-1984
US 4305812 A	15-12-1981	NONE	
US 4450067 A	22-05-1984	NONE	
FR 2958656 A1	14-10-2011	CA 2793653 A1	20-10-2011
		CN 102821852 A	12-12-2012
		FR 2958656 A1	14-10-2011
		US 2013081976 A1	04-04-2013
		WO 2011128517 A2	20-10-2011
FR 2964388 A1	09-03-2012	FR 2964387 A1	09-03-2012
		FR 2964388 A1	09-03-2012
		US 2012061292 A1	15-03-2012
FR 2933709 A1	15-01-2010	FR 2933709 A1	15-01-2010
		WO 2010004126 A2	14-01-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/052795

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10G21/00 C10G21/06 C10G21/14 C10G67/04
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 708 051 A (SOCONY VACUUM OIL CO INC) 28 avril 1954 (1954-04-28) revendications 1,5,7; figure 3; tableau IX	1-19
X	US 4 455 216 A (ANGEVINE PHILIP J [US] ET AL) 19 juin 1984 (1984-06-19) cité dans la demande revendications 1,3	1-19
X	US 4 305 812 A (SHIH STUART S ET AL) 15 décembre 1981 (1981-12-15) cité dans la demande revendication 1; exemple 1; tableau 2	1-19
A	US 4 450 067 A (ANGEVINE PHILIP J [US] ET AL) 22 mai 1984 (1984-05-22) revendication 1; figure 1 colonne 3, ligne 12-31	1-19

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 février 2014	20/02/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Harf, Julien

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 958 656 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 octobre 2011 (2011-10-14) revendications 1-4 page 15, ligne 8-27 page 16, ligne 12-26	1-19
A	FR 2 964 388 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 9 mars 2012 (2012-03-09) revendication 1 page 6, ligne 29-36	11-19
A	FR 2 933 709 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 janvier 2010 (2010-01-15) revendications 1,2,9,10	11-19

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/052795

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 708051	A	28-04-1954	AUCUN		
US 4455216	A	19-06-1984	CA	1160976 A1	24-01-1984
			US	4455216 A	19-06-1984
US 4305812	A	15-12-1981	AUCUN		
US 4450067	A	22-05-1984	AUCUN		
FR 2958656	A1	14-10-2011	CA	2793653 A1	20-10-2011
			CN	102821852 A	12-12-2012
			FR	2958656 A1	14-10-2011
			US	2013081976 A1	04-04-2013
			WO	2011128517 A2	20-10-2011
FR 2964388	A1	09-03-2012	FR	2964387 A1	09-03-2012
			FR	2964388 A1	09-03-2012
			US	2012061292 A1	15-03-2012
FR 2933709	A1	15-01-2010	FR	2933709 A1	15-01-2010
			WO	2010004126 A2	14-01-2010