



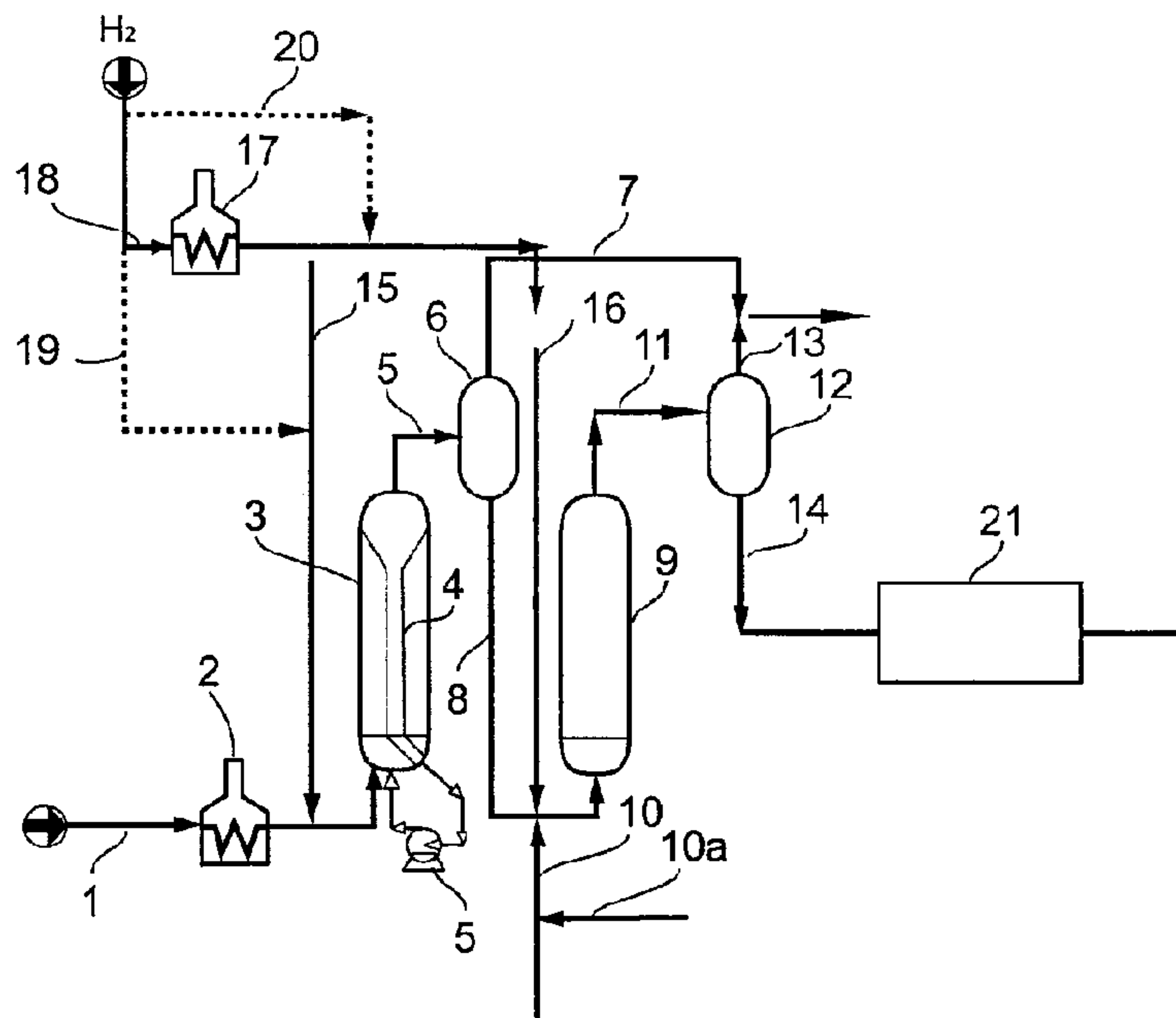
(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/09/28
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/04/14
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2018/03/06
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/02/24
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2010/000645
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/042617
(30) Priorités/Priorities: 2009/10/08 (FR0904819);
2010/04/13 (FR1001560); 2010/04/13 (FR1001562);
2010/04/13 (FR1001561)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 35/02* (2006.01),
B01J 23/90 (2006.01), *B01J 35/00* (2006.01),
B01J 37/14 (2006.01), *B01J 38/60* (2006.01),
B01J 38/64 (2006.01), *B01J 38/68* (2006.01),
B01J 8/08 (2006.01), *C10G 1/00* (2006.01),
C10G 21/12 (2006.01), *C10G 21/14* (2006.01),
C10G 31/00 (2006.01), ...

(72) Inventeurs/Inventors:
MOREL, FREDERIC, FR;
SARRAZIN, PATRICK, FR;
QUIGNARD, ALAIN, FR;
VERSTRAETE, JAN, FR

(73) Propriétaire/Owner:

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES LOURDES CARBONEES INTEGRANT UNE
TECHNOLOGIE A LIT BOUILLONNANT ET UNE TECHNOLOGIE EN SLURRY
(54) Title: METHOD FOR HYDROCONVERTING HEAVY CARBONACEOUS LOADS, INCLUDING A BUBBLING BED
TECHNOLOGY AND SLURRY TECHNOLOGY



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé d'hydroconversion de charges lourdes carbonées comportant une étape (1) d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en lit bouillonnant puis une étape (2) d'hydroconversion d'une partie au moins de l'effluent obtenu dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry.

(51) Cl.Int./Int.Cl. (suite/continued) *C10G 31/06* (2006.01), *C10G 45/00* (2006.01), *C10G 45/16* (2006.01),
C10G 47/06 (2006.01), *C10G 47/10* (2006.01), *C10G 47/26* (2006.01), *C10G 47/28* (2006.01),
C10G 49/12 (2006.01), *C10G 65/10* (2006.01), *C10G 65/12* (2006.01), *C10G 67/02* (2006.01),
C10G 67/04 (2006.01), *C10G 67/14* (2006.01), *C10G 9/00* (2006.01)

(73) Propriétaires(suite)/Owners(continued):IFP ENERGIES NOUVELLES, FR

(74) Agent: ROBIC

(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
14 avril 2011 (14.04.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/042617 A3

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 35/02 (2006.01) *C10G 49/12* (2006.01)
B01J 37/14 (2006.01) *C10G 67/02* (2006.01)
B01J 38/60 (2006.01) *C10G 9/00* (2006.01)
B01J 38/64 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 38/68 (2006.01)

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **MOREL**, Frédéric [FR/FR]; 8 avenue Paul Doumer, F-78400 Chatou (FR). **SARRAZIN, Patrick** [FR/FR]; 32 rue Chateaubriand, F-92500 Rueil Malmaison (FR). **QUIGNARD, Alain** [FR/FR]; 21 rue Vialon, F-38150 Roussillon (FR). **VERSTRAETE, Jan** [BE/FR]; 1 B rue St Nestor, F-69008 Lyon (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2010/000645

(22) Date de dépôt international :

28 septembre 2010 (28.09.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0904819	8 octobre 2009 (08.10.2009)	FR
1001562	13 avril 2010 (13.04.2010)	FR
1001561	13 avril 2010 (13.04.2010)	FR
1001560	13 avril 2010 (13.04.2010)	FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR]; 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

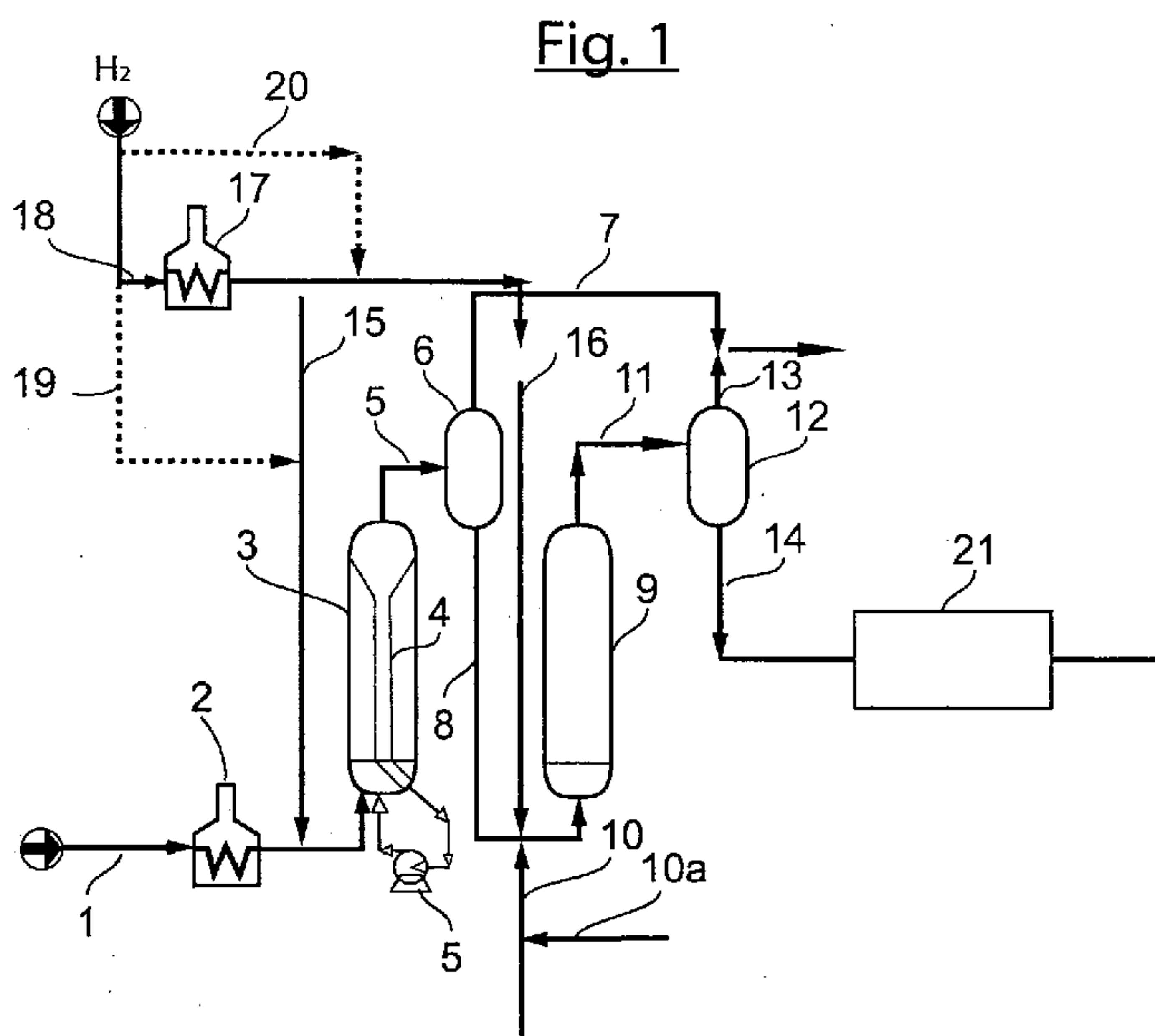
(74) Mandataire : **NGUYEN, Jean-Paul**; IFP Energies Nouvelles, Propriété Industrielle, IPF Energies Nouvelles, 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR HYDROCONVERTING HEAVY CARBONACEOUS LOADS, INCLUDING A BUBBLING BED TECHNOLOGY AND SLURRY TECHNOLOGY

(54) Titre : PROCÉDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES LOURDES CARBONEES INTEGRANT UNE TECHNOLOGIE A LIT BOUILLONNANT ET UNE TECHNOLOGIE EN SLURRY



(57) Abstract : The invention relates to a method for hydroconverting heavy carbonaceous loads comprising a step (1) for hydroconverting the load in at least one reactor containing a bubbling bed catalyst, and then a step (2) for hydroconverting at least a portion of the resulting effluent in at least one reactor containing a slurry catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'hydroconversion de charges lourdes carbonées comportant une étape (1) d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en lit bouillonnant puis une étape (2) d'hydroconversion d'une partie au moins de l'effluent obtenu dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry.

WO 2011/042617 A3

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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale :

29 septembre 2011

**PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES LOURDES CARBONEES INTEGRANT
UNE TECHNOLOGIE A LIT BOUILLONNANT ET UNE TECHNOLOGIE EN SLURRY**

L'invention concerne un procédé pour l'hydroconversion de charges lourdes carbonées (par exemple un résidu pétrolier, des dérivés issus de la biomasse, du charbon) en produits plus légers, valorisables comme carburants, matières premières pour la pétrochimie, Plus particulièrement, l'invention concerne les procédés avec une technologie en lit bouillonnant et
5 une technologie en slurry. De tels procédés sont déjà largement exploités.

Les technologies d'hydroconversion de résidus en lits bouillonnants sont connues. Citons par exemple la technologie H-Oil licenciée par Axens, la technologie LC-Fining licenciée par Chevron-Lummus-Global, décrites dans de nombreux documents.

10 Les technologies à lits bouillonnants utilisent des catalyseurs supportés sous forme d'extrudés dont le diamètre est généralement de l'ordre de 1mm ou inférieur à 1mm. Les catalyseurs restent à l'intérieur des réacteurs et ne sont pas évacués avec les produits. Les niveaux de température sont élevés afin d'obtenir des conversions élevées tout en minimisant les quantités de catalyseurs mises en oeuvre. Le procédé requiert un taux de couverture
15 d'hydrogène (ratio hydrogène / charge) faible. L'activité catalytique peut être maintenue constante grâce au remplacement en ligne du catalyseur. Il n'est donc pas nécessaire d'arrêter l'unité pour changer le catalyseur usagé, ni d'augmenter les températures de réaction le long du cycle pour compenser la désactivation. De plus, le fait de travailler à des conditions opératoires constantes permet d'obtenir des rendements et des qualités de produits constants le
20 long du cycle. Aussi, du fait que le catalyseur est maintenu en agitation par un recyclage important de liquide, la perte de charge sur le réacteur reste faible et constante, et les exothermes de réaction sont rapidement moyennés sur le lit catalytique, qui est donc presque isotherme et ne nécessite pas l'injection de quenches. Une spécificité du procédé en lit bouillonnant est que le résidu sous vide non converti a une viscosité relativement faible et
25 peut donc être récupéré sous forme liquide.

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 de résidus en slurry sont également connues.
30 Citons par exemple la technologie EST licenciée par ENI, la technologie VRSH licenciée par Chevron-Lummus-Global, les technologies HDH et HDHPLUS licenciée par Intevp, la

technologie SRC-Uniflex licenciée par UOP, la technologie (HC)3 licenciée par Headwaters, etc...

Les technologies d'hydroconversion de résidus en slurry utilisent un catalyseur dispersé sous forme de très petites particules, dont la taille est de quelques dizaines de
5 microns ou moins (généralement 0.001 à 100 μm). Les catalyseurs, ou leur 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 niveaux
10 thermiques sont très élevés ce qui permet l'obtention de niveaux de conversion très élevées à partir de charges très lourdes. Les procédés requièrent un taux de couverture d'hydrogène élevé. Une spécificité des procédés en slurry est que le résidu sous vide non converti a une viscosité extrêmement élevée et est donc préférentiellement évacuée de l'unité sous forme solide.

15 Les procédés en slurry souffrent d'une opérabilité difficile et le niveau de conversion n'est cependant pas aussi élevé que souhaité.

Pour améliorer les performances du procédé en lit bouillonnant, les brevets US-7,449,103 et US-5,300,212 enseignent le traitement de la charge dans une technologie en slurry (avec un slurry de catalyseur) et l'effluent obtenu (charge traitée et slurry de catalyseur)
20 est hydroconverti dans un réacteur à lit bouillonnant.

Il a maintenant été trouvé que le procédé intégrant une technologie en lit bouillonnant puis une technologie en slurry fait qu'il devient possible d'atteindre des niveaux de conversion autrement inatteignables par les deux technologies séparément, et que par ailleurs, l'opérabilité (notamment la durée de cycle) est significativement améliorée.

25 Ainsi, un procédé à lit bouillonnant voit sa conversion plafonner généralement entre 60-80 %pds alors que celle du procédé en slurry peut atteindre 80-90 %pds. Avec le procédé selon l'invention, des conversions de plus de 90% sont atteintes, voire au moins 95 %.

L'opérabilité est améliorée grâce à la combinaison de ces deux technologies, qui permet une flexibilité des conditions opératoires et du système catalytique sur chacune des
30 technologies (donc de l'hydroconversion sur chaque technologie) en fonction notamment de la charge à traiter. En effet, les catalyseurs utilisés dans les 2 technologies sont différents et ne présentent donc pas la même aptitude au cokage (qui provoque la désactivation du

catalyseur), ni ne favorisent tout à fait les mêmes réactions d'hydrotraitement, d'hydrocraquage, et d'hydroconversion thermocatalytique, à l'inverse des procédés déjà décrits en slurry suivi d'un lit bouillonnant ou de chacun de ces deux procédés cités utilisés seuls.

5 Aussi, plutôt que de multiplier les réacteurs ou prévoir de nombreux lits de garde, la combinaison des deux technologies permet une flexibilité accrue du procédé avec un gain important en opérabilité.

De plus, le fait de commencer à traiter la charge en lit bouillonnant puis de la traiter en mode slurry évite de faire passer du slurry de catalyseur dans le lit bouillonnant. Ainsi, sur chaque type de réacteur (chaque technologie) les conditions opératoires peuvent être ajustées
10 pratiquement séparément, ce qui permet une opérabilité significativement améliorée par rapport à l'art antérieur US-7,449,103 et US-5,300,212.

Ainsi, une large gamme de charges carbonées (notamment hydrocarbonées) peuvent être traitées avec des niveaux de conversion très élevés. La durée de vie des catalyseurs (lit bouillonnant) est augmentée, ainsi que les durées de cycle de l'ensemble du procédé. Si la
15 durée de cycle des unités opérant avec un lit de catalyseur en lit bouillonnant s'établit en général autour de 2-4 ans, celle des unités opérant avec un lit de catalyseur en slurry autour de 2 ans, dans le procédé selon l'invention, les durées de vies sont de 3-4 ans.

Ceci signifie que la présence de la technologie slurry n'a pas impacté l'opérabilité du lit bouillonnant et/ou que l'unité opérant avec le catalyseur en slurry a vu sa durée de cycle
20 nettement rehaussée.

Du fait de l'optimisation des réactions d'hydrotraitement et d'hydroconversion dans les 2 types de procédés opérés en série, il en résulte également que la consommation totale du catalyseur en lit bouillonnant peut être réduite et que la concentration en catalyseur en slurry peut-être diminuée, réduisant ainsi la consommation de ce catalyseur en slurry. On estime
25 que, pour le lit bouillonnant, cette réduction est d'au moins 10 %pds et pourrait même aller jusqu'à 50 % ou plus.

Selon les conditions opératoires et la charge traitée, la consommation totale de catalyseur du lit bouillonnant peut être réduite à un niveau tel que l'étape de séparation et de recyclage du catalyseur slurry à partir de la fraction non convertie devient inutile.

30 Dans tous les cas, l'association lit bouillonnant/slurry permet une réduction notable de la consommation de catalyseur en slurry, ce qui permet de réduire la taille de l'unité de

récupération/recyclage du catalyseur en slurry (si celle-ci est nécessaire), réduisant ainsi le coût opératoire de façon notable. L'ajout de catalyseur neuf s'en trouve encore réduit.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la consommation d'hydrogène peut être adaptée, rendant ainsi le procédé très intéressant au plan économique, notamment par rapport à une technologie slurry prise seule. Par exemple, la présente technologie permet d'augmenter la teneur en hydrogène dans les produits valorisables issus du procédé selon l'invention, au détriment de la production de gaz incondensables C1-C2 et de résidu non converti.

De plus, si une technologie en lit bouillonnant opère avec un rapport volumique hydrogène sur hydrocarbures (ratio H_2/HC) faible ($200-300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$), il n'en est pas de même avec une technologie slurry (ratio H_2/HC de $600-1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ en général, et en particulier en l'absence de pompe de recyclage). Par contre, le procédé selon l'invention peut opérer généralement avec un ratio H_2/HC établi entre $200-300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ pour la technologie en lit bouillonnant et entre $400-600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ pour la technologie slurry, pour des niveaux de conversion et d'hydrotraitement au moins égaux, et le plus souvent supérieurs à chacune des technologies prise seule.

Le procédé selon l'invention avec la séquence hydroconversion en lit bouillonnant puis en slurry se révèle donc extrêmement judicieux par rapport à la séquence inverse de l'art antérieur (slurry puis lit bouillonnant). On a pu constater que cet effet avantageux est dû au fait que, dans l'étape d'hydroconversion en lit bouillonnant à température modérée, les structures lourdes condensées (résines les plus polaires et asphaltènes) qui sont difficilement craquables, sont ici hydrotraitées dans des conditions thermodynamiques favorables, avec un niveau de conversion de la charge qui est déjà notable, tout en minimisant la conversion en gaz et en évitant la formation de précurseurs de molécules aromatiques polycondensées responsables de la formation de résidu non converti.

L'effluent ainsi traité dans l'étape en lit bouillonnant se révèle d'une réactivité beaucoup plus élevée que la charge vis à vis des réactions d'hydroconversion en slurry.

Il en résulte que la perte de matière sous forme de gaz ou de petits hydrocarbures par sur-craquage est minimisée, que le niveau d'hydrotraitement est maximisé, que l'opérabilité de l'hydroconversion en slurry est largement améliorée (par rapport à une hydroconversion en slurry recevant la charge de départ) et que globalement la conversion de la charge en produits

valorisables est maximale. De ce fait, il en résulte un gain notable dans l'économie du procédé et des performances globales accrues en conversion et en hydrotraitement.

Par ailleurs, l'effluent issu de l'étape (2) est de très bonne qualité, ce qui autorise des traitements ultérieurs dans des conditions moins sévères (par rapport à chacune des étapes prises séparément ou à la séquence inverse) avec de bons rendements pour obtenir les qualités de produits requises par spécifications commerciales à un coût de traitement et de production moins élevé.

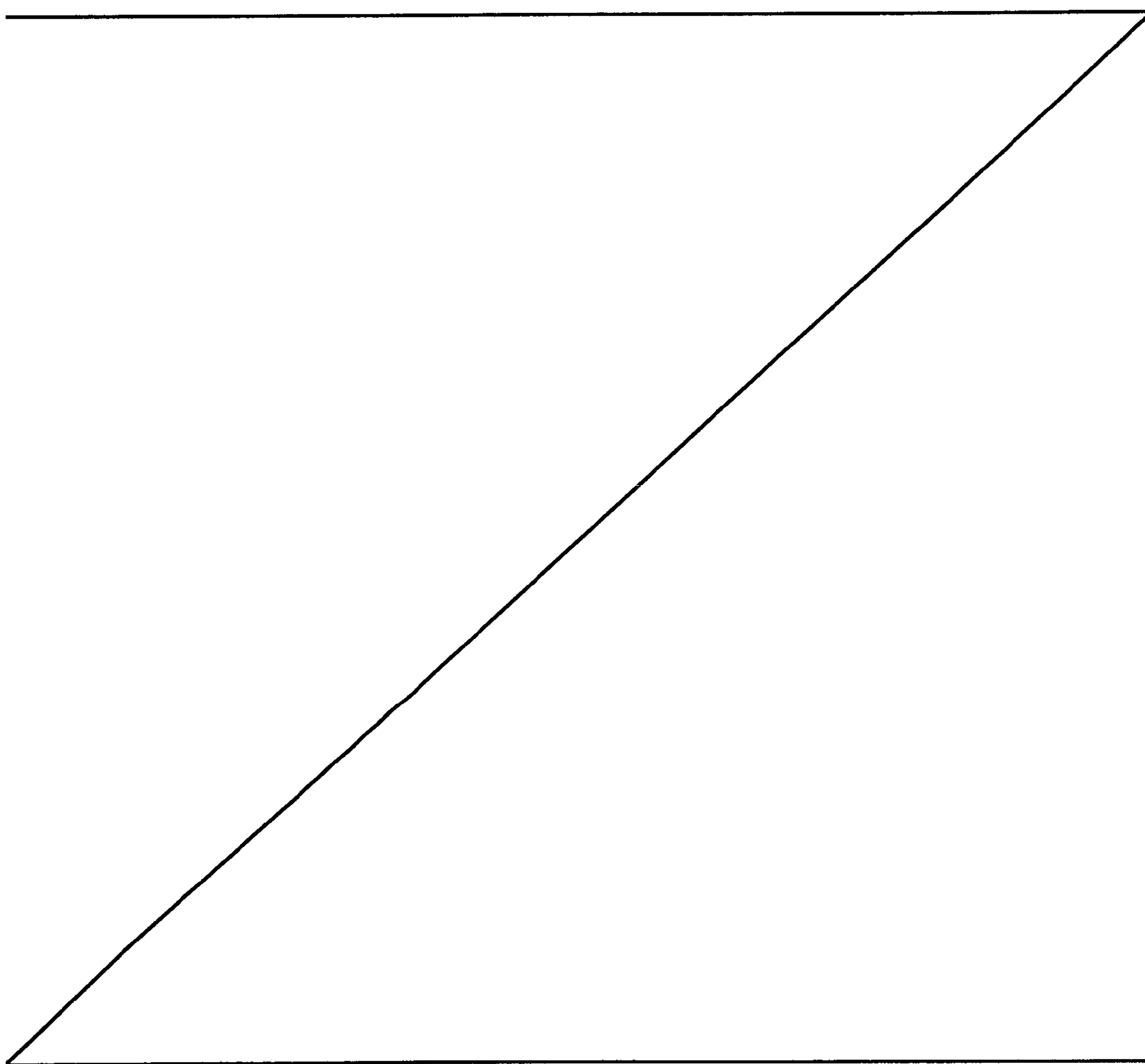
Plus précisément, l'invention concerne un procédé d'hydroconversion de charges lourdes carbonées comportant une étape (1) d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en lit bouillonnant, puis une étape (2) d'hydroconversion d'une partie au moins de l'effluent obtenu dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry, et éventuellement un additif solide, l'effluent issu de l'étape (2) est ensuite soumis à une ou des séparations, procédé dans lequel dans l'étape (1) d'hydroconversion on évite de faire passer du slurry de catalyseur dans le lit bouillonnant.

Les charges carbonées concernées sont des charges hydrocarbonées (pétrolières) telles que des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des asphaltes 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 similaires, etc. ...), des sables bitumeux ou leurs dérivés, des schistes bitumeux ou leurs dérivés, ou des charges non pétrolières telles que des dérivés gazeux et/ou liquides (ne contenant pas ou peu de solides) de la conversion thermique (avec ou sans catalyseur et avec ou sans hydrogène), du charbon, de la biomasse ou des déchets industriels comme par exemple les polymères recyclés.

Plus généralement, on regroupera ici sous le terme "charge lourde hydrocarbonée" des charges contenant au moins 50%pds de produit bouillant au-dessus de 350°C et au moins 25%pds distillant au-dessus de 550°C. Elles contiennent des métaux, essentiellement V et/ou Ni, à raison de généralement, au moins 50 ppm 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 hétéroéléments réfractaires à la conversion.

Les charges non pétrolières (telles que celles issues de conversion thermique, avec ou sans catalyseur et avec ou sans hydrogène, du charbon et de la biomasse) contiennent, quant à



elles, généralement moins de 50 %pds de produit bouillant au dessus de 350°C , avec moins de 10 %pds d'asphaltènes (heptane) (généralement moins de 5% pds d'asphaltènes le plus souvent moins de 2 %pds asphaltènes), mais elles contiennent 0,5 à 50 %pds d'oxygène, de 0,2 à 2 %pds d'azote, ainsi que des éléments Na et/ou Ca et/ou K à raison généralement de 1 à 500 ppm pds d'alcalins . D'autres éléments peuvent être présents tels que Si, Cl....

Ces éléments sont nocifs pour les catalyseurs . Les molécules aromatiques contenues dans les charges sont en partie ou en totalité des molécules difficiles à convertir dans les procédés d'hydrotraitement / hydroconversion en lit fixe. Les charges contiennent et très peu (<5ppm pds) ou pas de métaux du type V et/ou Ni.

L'étape (1) d'hydroconversion est réalisée dans au moins un réacteur opérant avec un catalyseur en lit bouillonnant.

La technologie en lit bouillonnant étant largement connue, on ne reprendra ici que les principales conditions opératoires.

La charge est traitée en présence d'hydrogène dans au moins un réacteur triphasique, contenant au moins un catalyseur d'hydroconversion, en lit bouillonnant, fonctionnant à courant ascendant de liquide et de gaz. Du catalyseur peut être retiré du réacteur, sans arrêter le procédé, pour faire un appoint en catalyseur frais.

Les catalyseurs utilisés sont largement commercialisés. Ce sont des catalyseurs granulaires dont la taille n'atteint jamais celles des catalyseurs utilisés en slurry). Le catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés ou de billes. Typiquement, ils contiennent au moins un élément hydro-déshydrogénant déposé sur un support amorphe (alumine généralement . Généralement, il s'agit d'une association d'au moins un élément du groupe VIII (Co et/ou Ni) et d'au moins un élément du groupe VI B (Mo et/ou W) déposés sur un support dont la répartition poreuse est adaptée au traitement de la charge .Les catalyseurs CoMo/alumine et NiMo/alumine sont les plus courants.

La teneur totale en oxydes d'éléments des groupes VIII et VIB est souvent de 5-40 %pds et en général de 7-30 %pds. Généralement, le rapport pondéral exprimé en oxyde(s) du groupe VI sur oxyde(s) du groupe VIII est de 1-20 et le plus souvent 2-10.

On peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % en poids de nickel et de préférence de 1 à 5 % en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) et de

1 à 30 % en poids de molybdène de préférence de 5 à 20 % en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO_3 sur un support.

Ce catalyseur peut également contenir du phosphore (généralement moins de 20 %pds et le plus souvent moins de 10 %pds, exprimé en oxyde de phosphore P_2O_5).

5 Le catalyseur usagé est en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage en bas du réacteur et introduction, soit en haut du réacteur soit en bas du réacteur, de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier, c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,01
10 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion. L'unité comporte habituellement une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. Il est également
15 possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme, puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape d'hydroconversion. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de réjuvénation dans laquelle on élimine au moins une partie des métaux déposés, principalement le vanadium et le nickel, avant de régénérer le
20 catalyseur en éliminant le carbone et le soufre qu'il renferme, puis de renvoyer ce catalyseur réjuvéné et régénéré dans l'étape d'hydroconversion.

On opère habituellement sous une pression absolue 2 à 35 MPa, le plus souvent de 5 à 20 MPa, à une température d'environ 300 à 500°C, souvent d'environ 350 à 450°C. La vitesse spatiale horaire (VVH) et la pression partielle d'hydrogène sont choisis en fonction des
25 caractéristiques du produit à traiter et de la conversion souhaitée. Le plus souvent la VVH se situe dans une gamme allant d'environ 0,1 h^{-1} à environ 10 h^{-1} et de préférence environ 0,5 h^{-1} à environ 5 h^{-1} . La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est habituellement d'environ 50 à environ 5000 normaux mètres cubes (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge liquide et le plus souvent d'environ 100 à environ 1000 Nm^3/m^3 et de façon très préférée de 300 à 500 Nm^3/m^3
30 et de façon encore plus préférée de 200 à 300 Nm^3/m^3 .

Dans le procédé selon l'invention, les conditions opératoires, pour un catalyseur et une charge donnée, sont ajustées en fonction de la conversion totale souhaitée et en fonction de celle sur l'étape (2) avec la technologie en slurry.

5 Eventuellement, l'effluent converti issu de l'étape (1) en lit bouillonnant est soumis à une séparation de la fraction légère. Elle contient très majoritairement (au moins 90% vol.) les composés bouillant à au plus 300°C, voire jusqu'à 450 °C. L'effluent résiduel est traité dans l'étape (2) d'hydroconversion avec un catalyseur en slurry.

Ces dispositions seront présentées plus loin dans le texte.

10 L'effluent converti issu de l'étape (1) en lit bouillonnant peut être traité directement dans l'étape (2).

Cette séparation évite le surcraquage de la fraction légère dans l'étape (2). Elle permet aussi de réduire l'investissement économique sur le réacteur de l'étape (2) (moins de charge à traiter, moins de catalyseur en slurry à injecter, ...) ou d'amener une charge externe sur le réacteur de l'étape (2) ou d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur de l'étape (2).

15 Ainsi, une partie ou la totalité de l'effluent issu de l'étape (1) est soumise à une hydroconversion avec un catalyseur en slurry (étape (2)), en présence d'hydrogène, à courant ascendant de liquide, de gaz et de catalyseur. L'étape (2) est réalisée dans au moins un réacteur en slurry, et de préférence l'un au moins (et de préférence tous) des réacteurs est muni d'une pompe de recirculation interne, du même type que celle utilisé par le lit
20 bouillonnant.

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.

25 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 est aussi dispersé que possible pour obtenir une activité hydrogénante aussi uniformément répartie que possible dans la zone réactionnelle. Il est maintenu en suspension dans le réacteur, circule du bas vers le haut du réacteur avec la charge, et est évacué avec l'effluent.

30 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).

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, acetylacetonates 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 carbonée (qui peut être une partie de la charge à traiter, une charge externe, ...), le mélange est éventuellement séché au moins en partie, puis ou simultanément est sulfuré par addition d'un composé soufré (H_2S préféré) et chauffé.

Les préparations de ces catalyseurs sont décrites dans l'art antérieur.

Des additifs peuvent être ajoutés lors de la préparation du catalyseur ou au catalyseur en slurry avant qu'il soit injecté dans le réacteur. Ce sont par exemple des particules solides dont la taille est généralement inférieure à 1mm , le plus souvent entre 0.001 à 100 μm et de préférence leur taille est sensiblement égale à celle du catalyseur en slurry , ou un gasoil, un additif aromatique, Ces additifs sont décrits dans la littérature.

Les additifs 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 Ni, Co) et/ou au moins un élément du groupe VIB (tel Mo, W). On citera par exemple les catalyseurs décrits dans la demande US-
5 2008/177124.

Du coke, éventuellement prétraité, peut être également utilisé. Les tailles de particules sont de préférence inférieures à 1mm, le plus souvent entre 0.001 à 100 μm et de préférence leur taille est sensiblement égale à celle du catalyseur en slurry.

De nombreux procédés opérant en slurry sont connus, qui diffèrent pour l'essentiel par
10 leur catalyseur et leurs conditions opératoires.

Les conditions opératoires s'établissent en général dans une gamme de 400-500°C (typiquement de 420 à moins de 480°C), des pressions de 7-30MPa, de préférence de 10-25 MPa, de préférence de 7-20 MPa, avec des vitesses spatiales de 0.2-2h⁻¹, un ratio H₂/HC de 400-1000 Nm³/m³ et très préféablement entre 400-600 Nm³/m³. Généralement, la
15 conversion par passe du résidu sous vide 500°C+ est généralement entre 70 et 85 %pds ou plus.

Les procédés 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
20 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 Intevp/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
25 températures de l'ordre de 430-480°C, sous des pressions de 10-15 MPa; VCC de Veba 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 de Exxonmobil; etc...

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

30 De façon très préférée, l'étape (1) opère dans les conditions de température de 350-450°C, de pression de 7 à 20 MPa, de vitesse spatiale de 0.5-5h⁻¹, avec un ratio H₂/HC de 200-300 Nm³/m³ et l'étape (2) opère dans les conditions de température de 420-480°C, de

pression de 7 à 20 MPa, de vitesse spatiale de $0.2-2\text{h}^{-1}$, avec un ratio H_2/HC de 400-600 Nm^3/m^3 .

L'effluent issu de l'étape (2) d'hydroconversion en slurry est ensuite soumis à une ou des séparations. L'effluent est envoyé dans une section de séparation visant à séparer les gaz (5) (H_2 , H_2S , NH_3 , H_2O , hydrocarbures C1-C5, ...), une fraction contenant les particules solides de catalyseur et une ou des fractions liquides dépourvues de solides et qui sont valorisables.

D'une façon générale, la séparation est effectuée dans une section de séparation qui comprend d'abord un séparateur haute pression haute température (HPHT), et éventuellement un séparateur haute pression basse température, et/ou une distillation atmosphérique et/ou une (10) distillation sous vide.

Les gaz extraits subissent un traitement de purification pour récupérer l'hydrogène et le recycler vers le (les) réacteur(s) d'hydroconversion. Il en est de même pour les effluents gazeux issus des unités de traitement ultérieurs tel par exemple l'hydrocraquage (fig. 3).

La boucle d'hydrogène de recyclage comporte de façon classique un traitement de (15) purification de l'hydrogène. Les figures seront décrites ultérieurement; pour la clarté de l'exposé, on décrit ici une boucle hydrogène à partir de la fig.2; Un mode de traitement est décrit fig. 2 ainsi qu'une unité de compression. Sur la fig.2 un seul compresseur à n étages (ici 3) est utilisé pour alimenter en hydrogène d'appoint (make-up) et en hydrogène de recyclage à la fois le(s) réacteur(s) en lit bouillonnant et le(s) réacteur(s) en slurry. On aurait pu tout aussi (20) bien prévoir deux compresseurs distincts, un pour l'hydrogène d'appoint et un pour l'hydrogène de recyclage.

L'unité de traitement du gaz riche en hydrogène comporte classiquement un adsorbeur HP (haute pression) (25) et une unité avec membrane (26), l'hydrogène ainsi séparé est envoyé au compresseur (de préférence au 1^{er} ou au 3^{ème} étage par les conduites (29 et 30), (25) alors que le gaz résiduel peut être traité en PSA ("pressure swing adsorption") (27) pour séparer l'hydrogène résiduel, également envoyé en compression, les contaminants allant au fuel gas (28).

La fraction séparée après l'étape (2) contenant les particules solides de catalyseur peut être en partie (préférée) ou en totalité recyclée dans l'étape (2), mais de préférence, jamais vers (30) l'étape (1). Elle peut être recyclée en partie ou en totalité directement ou après avoir subi divers traitements pour régénérer le catalyseur. Une partie peut être recyclée directement et une autre régénérée puis recyclée.

Lorsque l'activité catalytique résiduelle de ce catalyseur est suffisante, une partie de ladite fraction peut être recyclée directement à l'étape (2) d'hydroconversion en slurry. C'est notamment le cas lorsque la conversion du procédé est d'au moins 95 %pds, cette fraction ne contient que peu d'hydrocarbures valorisables, mais contient le catalyseur utilisé sous forme concentrée. C'est également le cas lorsqu'il est obtenu après les diverses séparations une fraction contenant les particules solides de catalyseur mais ne contenant que peu d'hydrocarbures valorisables.

Généralement, au lieu de recycler directement au réacteur slurry la fraction séparée après l'étape (2) contenant les particules solides de catalyseur, elle subit séparation(s) et éventuels traitement(s) de régénération - par exemple combustion, lavage au solvant, gazéification ou toute autre technique de séparation (ces étapes pouvant être combinées). Ce(s) traitement(s) permettent de récupérer des particules contenant le catalyseur slurry (ou plus exactement un précurseur de catalyseur) qui sera recyclé vers la préparation du catalyseur (incluant donc la sulfuration). La fraction séparée après l'étape (2) contenant les particules solides de catalyseur est donc recyclée, en partie ou en totalité, vers la préparation du catalyseur de l'étape (2) après avoir subi séparation(s) et éventuels traitement(s) de régénération. De tels procédés de traitement sont bien connus de l'homme du métier.

La séparation et la régénération du catalyseur contenu dans la fraction contenant les particules solides de catalyseur peuvent être effectuées selon les procédés décrits dans les demandes françaises publiées sous les numéros 2.958.656, 2.958.657 et 2.958.658 au nom de la demanderesse et incluant notamment une étape d'extraction liquide/liquide, une étape de cokéfaction ou une étape de lixiviation respectivement.

Selon un mode de réalisation, la séparation et la régénération des catalyseurs comprennent:

- a) éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur, et il est obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,
- b) une étape d'extraction liquide/liquide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu

à l'étape a) à une température comprise entre 50 et 350°C par un solvant aromatique et/ou naphthéno-aromatique et/ou polaire permettant d'obtenir un extrait concentré en métaux et un raffinat,

- c) une étape de combustion dudit extrait à une température comprise entre 200 et 700°C permettant d'obtenir des cendres concentrées en métaux,
- d) une étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de combustion,
- e) 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 (2) d'hydroconversion en slurry.

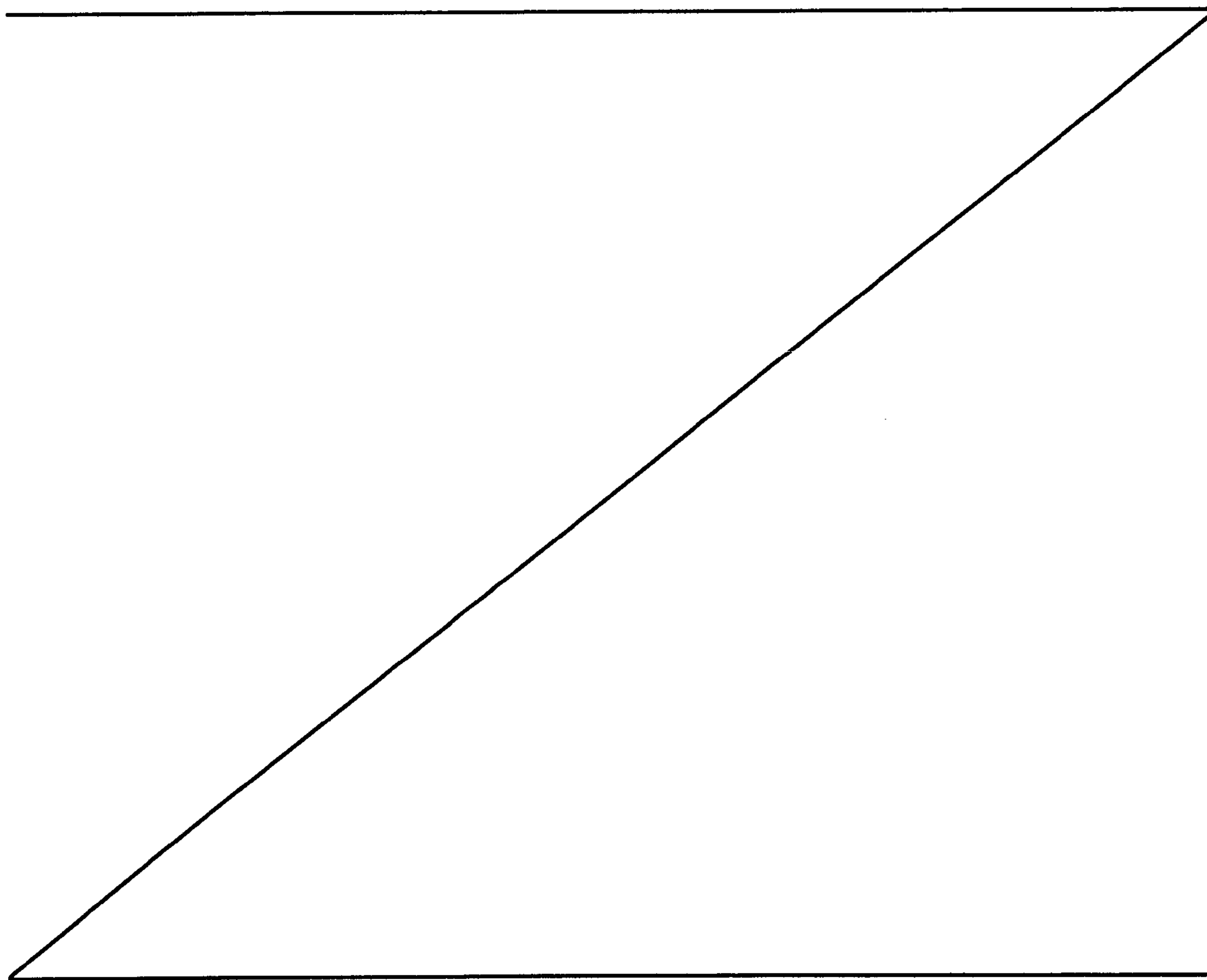
Ce procédé est décrit dans le brevet français publié sous le numéro 2.958.656:

La fraction contenant des particules solides de catalyseur issue de la séparation (par exemple via 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, le fractionnement se fait 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 d'extraction liquide-liquide, 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.

La fraction contenant des particules solides de catalyseur 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 d'extraction de type liquide/liquide. 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 traitement par hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

L'extraction se fait à haute température et à l'aide d'un solvant de type aromatique et/ou naphténo-aromatique et/ou polaire, en mélange ou non dans des proportions égales ou différentes, lesdits solvants ayant de préférence des hautes températures d'ébullition. L'extraction liquide/liquide peut être faite dans un mélangeur-décanteur ou dans une colonne d'extraction. Cette extraction se distingue du désasphaltage connu par l'art antérieur par l'utilisation de solvants aromatiques et/ou naphténo-aromatiques et/ou polaires permettant une



meilleure séparation des insolubles (contenant les métaux) par rapport aux solvants paraffiniques et aussi par une température d'extraction plus élevée car nécessaire pour maintenir la fraction en phase liquide.

L'étape d'extraction peut être réalisée en une étape ou, de préférence, en deux étapes.

- 5 Selon le mode de réalisation d'une extraction liquide/liquide en une étape, les conditions opératoires sont en générale un ratio solvant/charge de 0.5/1 à 20/1, préférentiellement de 1/1 à 5/1, un profil de température compris entre 50°C et 350°C, de préférence entre 150°C et 300°C. Le solvant utilisé dans le cas d'une extraction en une étape, est préférentiellement aromatique et/ou naphténo-aromatique et/ou polaire. Comme solvant
- 10 aromatique on peut utiliser le toluène, le xylène, un mélange BTX, le phénol, des crésols ou leurs dérivés méthyles, ou un mélange de ces solvants, ou encore un solvant diaromatique comme l'alpha methyl naphthalène, mais aussi des coupes riches en aromatiques comme le LCO, le HCO, des extraits aromatiques ou des coupes GO ou GO lourd, en mélange ou non dans des proportions égales ou différentes. Il peut directement provenir du procédé ou de tout
- 15 autre procédé de raffinage, comme par exemple le craquage catalytique en lit fluidisé (solvant type LCO/HCO) ou les unités d'extraction d'aromatiques des chaînes de production de bases lubrifiantes. Comme solvant naphténo-aromatique on peut utiliser la tétraline, l'indane, l'indène ou un mélange de ces solvants, ainsi que des coupes GO ou GO lourd issus du procédé ou de tout autre procédé de raffinage, en mélange ou non dans des proportions égales
- 20 ou différentes. Comme solvant polaire on peut utiliser le furfural, le NMP (N-méthyle-2-pyrrolidone), le sulfolane, le DMF (diméthylformamide), la quinoléine, le THF (tétrahydrofurane), ou un mélange de ces solvants dans des proportions égales ou différentes.

- Le solvant devra être choisi ayant un point d'ébullition suffisamment élevé afin de pouvoir fluidifier la fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou le résidu sous
- 25 vide sans se vaporiser, la fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou le résidu sous vide étant typiquement véhiculé à des températures comprises entre 200 et 300°C. Après contact du solvant avec la fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou le résidu sous vide, deux phases se forment, l'extrait étant constitué des parties du résidu non soluble dans le solvant (et concentré en métaux) et le raffinat étant constitué du solvant et des
- 30 parties du résidu soluble. Le solvant est séparé par distillation des parties solubles et recyclé en interne au procédé d'extraction liquide/liquide ; la gestion du solvant étant connue de l'homme du métier.

Selon le mode de réalisation d'une extraction liquide/liquide en deux étapes, une première étape d'extraction est réalisée avec un solvant de type aromatique et/ou naphténo-aromatique et/ou polaire, suivie d'une deuxième étape d'extraction avec un solvant de type paraffinique. Dans le cas de l'extraction liquide/liquide en deux étapes, la première étape d'extraction est strictement identique à celle décrite ci-dessus pour l'extraction en une étape. Après contact du solvant aromatique et/ou naphténo-aromatique et/ou polaire avec la fraction résiduelle et/ou le résidu sous vide, deux phases se forment, l'extrait étant constitué des parties du résidu non soluble dans le solvant (et concentré en métaux) et le raffinat étant constitué du solvant et des parties du résidu soluble. Cette phase soluble, après distillation du solvant, est envoyée vers la deuxième étape d'extraction liquide-liquide. Cette extraction est effectuée par un solvant de type paraffinique, tel que le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, du naphta léger provenant du procédé (après le traitement hydrotraitement et/ou hydrocraquage par exemple) ou de tout autre procédé de raffinage, en mélange ou non dans des proportions égales ou différentes. Les conditions opératoires sont en générale un ratio solvant/charge de 1/1 à 10/1 préférentiellement de 2/1 à 7/1, un profil de température compris entre 50°C et 300°C de préférence entre 120°C et 250°C selon le solvant considéré. Après contact avec le solvant paraffinique, deux phases se forment. L'extrait est constitué des parties du résidu non solubles dans le solvant contenant des résines très polaires et des asphaltènes et le raffinat contient des parties solubles contenant pas ou très peu d'asphaltènes. Grâce à sa faible concentration d'asphaltène, au moins une partie du raffinat, et de préférence la totalité, peut être mélangé après séparation du solvant avec la fraction légère du séparateur HPHT pour un traitement d'hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

L'extrait issu de l'extraction liquide-liquide en une étape ou issu de la première étape d'extraction en deux étapes est fortement concentré en métaux. Cet extrait est dirigé vers une étape de combustion à température modérée. En effet, avant de pouvoir récupérer les métaux par des méthodes d'extraction de métaux classiques, une étape préliminaire est nécessaire afin de séparer la phase organique 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 brulant la phase organique ou phase carbone de l'extrait 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 –
5 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
10 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.

Les cendres issues de la combustion sont envoyées vers une étape d'extraction des
15 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
20 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 (2) d'hydroconversion en slurry. 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.

25 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
30 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 basse 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
5 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
10 une lixiviation par au moins une solution acide et/ou basique.

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 en slurry. La préparation des solutions catalytiques concerne notamment les métaux
15 molybdène et nickel, le vanadium étant généralement valorisé comme pentoxyde de vanadium, ou en combinaison avec le fer, pour l'élaboration de ferrovanadium, en dehors du procédé.

Le taux de récupération en métaux valorisé comme catalyseur pour l'étape (2) d'hydroconversion en slurry ou pour le vanadium est au moins 50 % pds, de préférence au
20 moins 65 % pds et plus généralement 70 % pds.

Selon un autre mode de réalisation, la séparation et la régénération des catalyseur comprennent :

- 25 a) éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur, et il est obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,
- c) une étape de cokéfaction de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape a) permettant d'obtenir un effluent solide contenant du coke,
- 30 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 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 (2) d'hydroconversion en slurry.

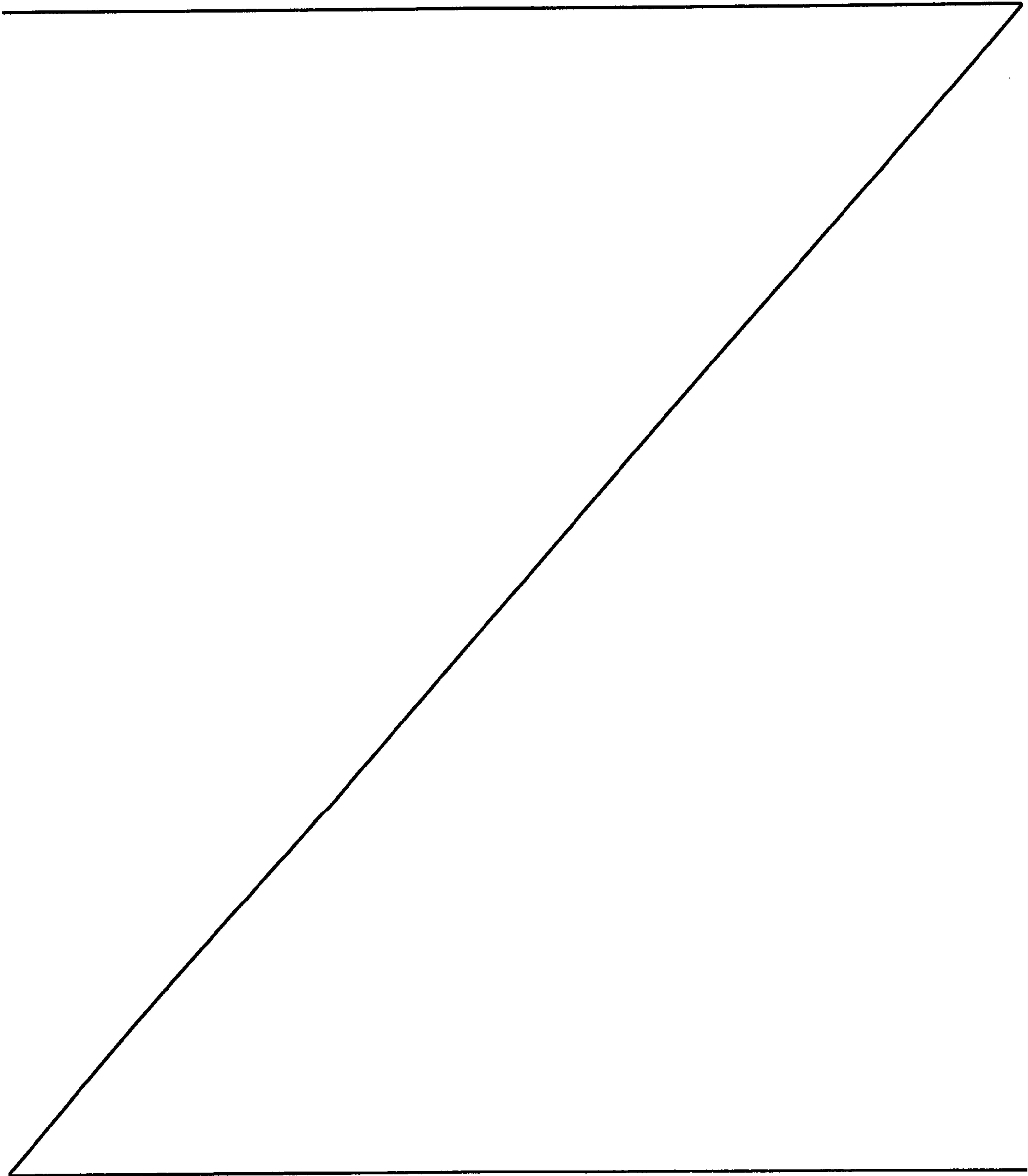
Ce procédé est décrit dans le brevet français publié sous le numéro 2.958.657:

La fraction contenant des particules solides de catalyseur issue de la séparation (par exemple via 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 par séparation sous vide, de préférence par distillation sous vide, telle que décrit ci-dessus.

La fraction contenant des particules solides de catalyseur 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 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 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 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

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 décochage. 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 une section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage en mélange avec la fraction légère du séparateur HPHT et/ou avec une coupe externe.

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 et en présence d'oxygène. Optionnellement, une partie de l'effluent solide contenant du coke peut être recyclée en tant qu'additif dans l'étape (2) d'hydroconversion en slurry.

L'étape de combustion, l'étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de combustion, et l'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 (2) d'hydroconversion en slurry sont identiques aux celles décrites ci-dessus dans le cas de la récupération des métaux de catalyseur par extraction liquide/liquide en une ou deux étapes.

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

Le taux de récupération en métaux valorisé comme catalyseur pour l'étape (2) d'hydroconversion en slurry ou pour le vanadium est au moins 50 % pds, de préférence au moins 65 % pds et plus généralement 70 %pds.

Selon un autre mode de réalisation, la séparation et la régénération des catalyseurs comprennent :

- a) éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur, et il est obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,
- b) une étape d'extraction liquide/liquide par un solvant à caractère saturé de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape a) permettant d'obtenir un extrait solide concentré en métaux et un raffinat,

- c) une étape de broyage de l'extrait solide concentré en métaux issu de l'étape d'extraction liquide/liquide,
- d) une étape de lixiviation de l'extrait broyé en présence d'eau, d'un solvant à caractère saturé et d'un agent tensioactif permettant d'obtenir un extrait solide et un lixiviat,
- e) une étape de combustion en présence d'oxygène dudit extrait solide issu de l'étape de lixiviation permettant d'obtenir des cendres concentrées en métaux,
- f) une étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de combustion,
- g) 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 (2) d'hydroconversion en slurry.

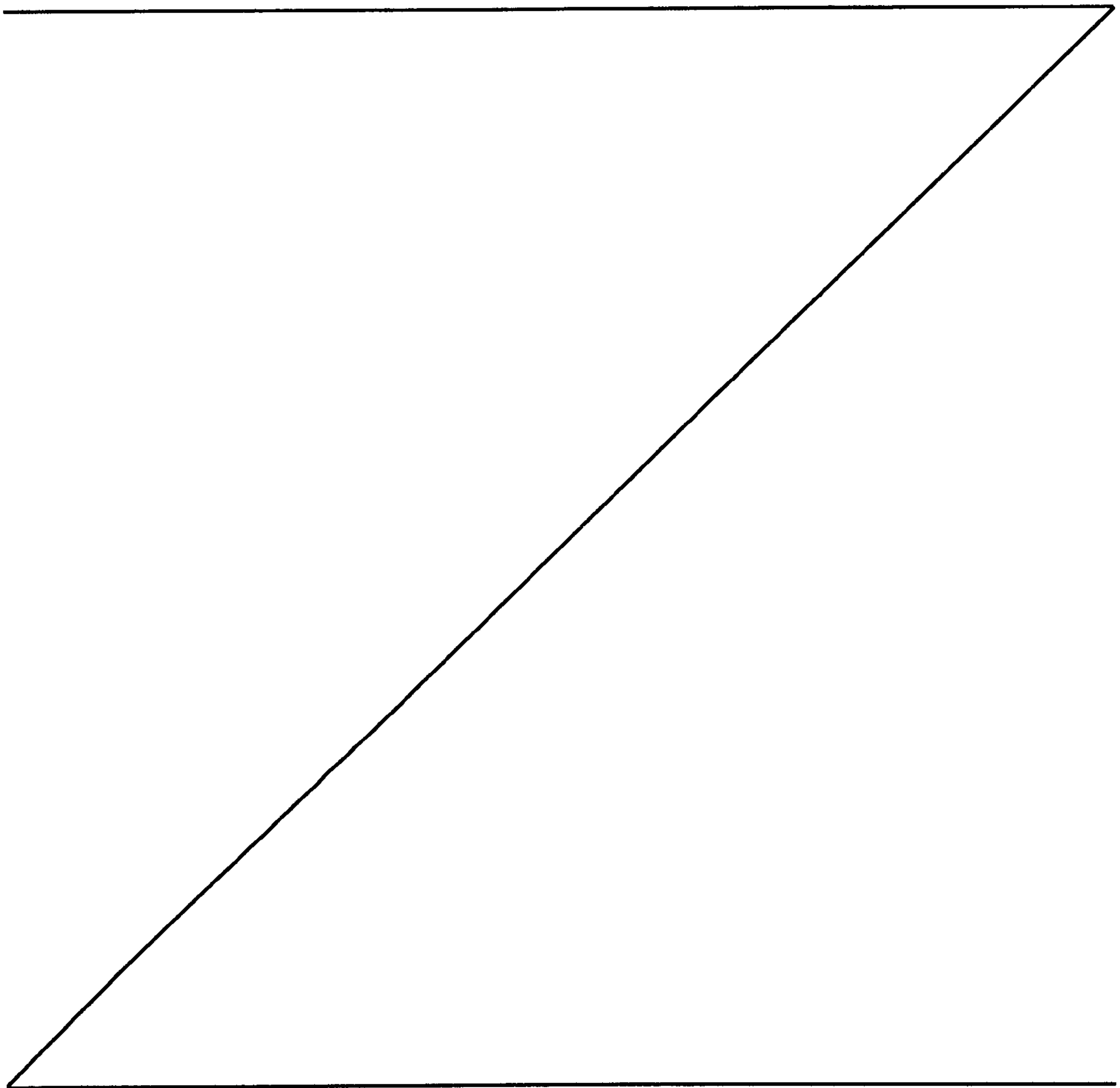
Ce procédé est décrit dans la demande française publiée sous le numéro 2.958.658:

La fraction contenant des particules solides de catalyseur issue de la séparation (par exemple via 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 par séparation sous vide, de préférence par distillation sous vide, telle que décrit ci-dessus.

La fraction contenant des particules solides de catalyseur 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 d'extraction de type liquide/liquide. Cette étape a comme objectif de concentrer les métaux dans l'effluent à traiter ultérieurement par lixiviation et par combustion, en réduisant sa quantité, et de maximiser le rendement en effluent liquides pour le traitement par hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

L'extraction liquide/liquide peut être faite dans un mélangeur-décanteur ou dans une colonne d'extraction. Les conditions opératoires sont en générale un ratio

solvant/charge de 1/1 à 10/1, préférentiellement de 2/1 à 7/1, un profil de température compris entre 50°C et 300°C, de préférence entre 120°C et 250°C selon le solvant considéré. Le solvant utilisé a préférentiellement un caractère saturé. Il peut être un solvant paraffinique, comme le butane, le pentane, l'hexane ou l'heptane, en mélange ou non dans des proportions égales ou différentes. Le solvant peut également être un naphta léger (C6 à C10) à caractère saturé, en mélange ou non dans des proportions égales ou différentes avec les solvants paraffiniques



cités ci-dessus. Après contact du solvant avec la fraction résiduelle et/ou le résidu sous vide, deux phases se forment, l'extrait solide étant constitué des parties du résidu non soluble dans le solvant (et concentré en métaux) et le raffinat étant constitué du solvant et des parties du résidu soluble. Le solvant est séparé par distillation des parties solubles et recyclé en interne au procédé d'extraction liquide/liquide ; la gestion du solvant étant connue de l'homme du métier.

L'extrait solide issu de l'extraction liquide-liquide est envoyé dans un broyeur qui permet d'atteindre la granulométrie souhaitée en vue de la lixiviation. L'étape de broyage permet d'obtenir un effluent solide de taille de particules inférieure à 6 mm, de préférence inférieure à 4 mm.

Le solide broyé est dirigé vers une étape d'extraction de type lixiviation. Cette étape a comme objectif de concentrer de nouveau les métaux dans le solide à traiter ultérieurement par combustion, en réduisant sa quantité, et de maximiser le rendement en effluent liquides pour le traitement par hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

L'étape de lixiviation comprend plusieurs sous-étapes, notamment :

- a) une étape de préparation d'une émulsion comprenant l'extrait broyé de l'étape de broyage, de l'eau, un agent tensioactif et un solvant à caractère saturé,
- b) une étape de maturation de l'émulsion à une température comprise entre 20 et 120°C,
- c) une étape de décantation en maintenant la température permettant d'obtenir un extrait solide et un lixiviat.

L'étape de lixiviation met en œuvre un mélange d'eau, d'un agent tensioactif et d'un solvant. La première étape consiste à préparer une émulsion. On réalise un mélange du solide broyé avec de l'eau et un agent tensioactif. Le ratio eau/charge est compris entre 0.5/1 et 5/1, préférentiellement entre 1/1 et 2/1. L'agent tensioactif est utilisé dans des concentrations allant de 0.05% pds à 2% pds par rapport à l'eau et de préférence de 0.1% pds à 1% pds. Un solvant est additionné à la solution préalablement préparée. Le ratio solvant/charge est compris entre 2/1 et 6/1, de préférence entre 3/1 et 4/1.

Le rôle de l'agent tensioactif est de stabiliser la dispersion de l'extrait dans l'eau au départ puis de stabiliser l'émulsion solvant dans l'eau. Ainsi, l'agent tensioactif doit être suffisamment hydrophile. L'agent tensioactif dans la présente invention peut être un tensioactif anionique, cationique ou non ionique tel que décrit dans la demande FR10/01.562.

5 De préférence, l'agent tensioactif utilisé dans la présente invention est un mélange d'acide gras de tall oil et de soude.

Le solvant utilisé est préférentiellement un solvant à caractère saturé. Il peut être un solvant paraffinique, comme l'hexane ou l'heptane, en mélange ou non dans des proportions égales ou différentes. Le solvant peut également être un naphta léger (C6 à C10) à caractère saturé, en mélange ou non dans des proportions égales ou différentes avec les solvants paraffiniques cités ci-dessus. On utilisera de préférence l'heptane. Le solvant utilisé dans l'étape de lixiviation peut être identique au solvant utilisé dans l'étape d'extraction liquide-liquide et de préférence choisi dans le groupe formé par l'hexane, l'heptane, un naphta léger (C6 à C10) à caractère saturé, en mélange ou non et dans des proportions égales ou différentes, afin de faciliter l'opération et d'optimiser le procédé.

L'émulsion comprenant la charge broyée, de l'eau, l'agent tensioactif et le solvant paraffinique est porté à une température comprise entre 20 °C et 120 °C, préférentiellement entre 60 °C et 70 °C et mélangé pendant une durée comprise entre 15 min et 3 heures. Le mélange est ensuite dirigé vers une étape de décantation en maintenant la température pour séparer un extrait solide fortement concentré en fond de décanteur et un lixiviat qui est une phase hydrocarbure légère contenant le solvant en tête de la décantation. Les conditions opératoires sont en générale un temps de séjour compris entre 15 minutes et 30 heures. Le lixiviat est envoyé vers une section de séparation, par exemple de type flash, afin de recycler le solvant en amont de la section de lixiviation et/ou vers l'unité d'extraction liquide-liquide. L'extrait de lixiviation fortement concentré en métaux est dirigé vers une étape de combustion modérée.

La combinaison de l'extraction liquide/liquide et de la lixiviation permet de minimiser la fraction résiduelle à traiter et donc de concentrer les métaux. La combinaison des étapes d'extraction liquide/liquide et de lixiviation conduisent à un rendement plus faible en résidu ultime pour combustion par rapport à un double désasphaltage aux solvants paraffiniques, par exemple. Le niveau d'extraction par lixiviation est donc supérieur à celui obtenu par double désasphaltage.

L'étape de combustion, l'étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de combustion, et l'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 (2) d'hydroconversion en slurry sont identique aux celles décrites ci-dessus.

- 5 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.

- 10 La fraction résiduelle carbonée obtenue par séparation de l'effluent de l'étape (2) d'hydroconversion en slurry et débarrassée des gaz et des particules solides est distillée de façon à obtenir des fractions LPG (C3, C4) et distillats (naphta, kérosène, gazole), les distillats sont soumis à des traitements ultérieurs (hydrocraquage, hydrotraitements... selon les coupes à traiter) pour être valorisés. Des modes de réalisation avantageux seront présentés ci-après.

- 15 La séparation après l'étape (2) est effectuée généralement de la façon suivante. L'effluent est séparé (généralement dans un séparateur HPHT) en une fraction dite légère qui contient très majoritairement (au moins 90% vol.) les composés bouillant à au plus 200°C, ou au plus 300°C, ou au plus 450°C, et voire à au plus 540°C; ils correspondent aux composés présents dans les gaz, le naphta, le gazole léger, voire le gazole lourd. L'autre fraction est
20 appelée fraction résiduelle.

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 300°C ou 200-450°C voire 200-540°C.

- 25 Ces modes de réalisation seront décrits ci-après.

- En particulier, on décrira un mode de réalisation dans lequel l'effluent issu de l'étape (2) est séparé sans décompression en une fraction dite légère contenant les composés bouillant à au plus 540 °C et en une fraction résiduelle qui est distillée sous vide pour obtenir un gazole sous vide, la fraction dite légère étant hydrotraitee et/ou hydrocraquée puis fractionnée pour
30 obtenir des LPG, du naphta, du kérosène, du diesel et du distillat sous vide.

On décrira également un mode de réalisation dans lequel l'effluent issu de l'étape (2) est séparé sans décompression en une fraction dite légère contenant les composés bouillant à au

plus 450°C, et en une fraction résiduelle ; de fraction dite légère sont séparés les gaz et une fraction liquide est obtenue ; ladite fraction résiduelle, éventuellement additionnée de ladite fraction liquide, est distillée, le gazole produit est soumis à un hydrotraitement et le gazole sous vide produit est hydrocraqué .

5 La figure 1 est un schéma illustrant l'invention, sans inclure les traitements ultérieurs des fractions séparées. Les figures suivantes présentent des modes de réalisation avantageux desdits traitements :

- la fig. 2 montre la boucle de recyclage d'hydrogène, un seul système de compression et de façon générale, le schéma de séparation de l'effluent d'hydroconversion,
- 10 - les fig. 3 et 5 montrent différents modes de réalisation de traitements de l'effluent après séparation (fig.2),
- la fig. 4 montre le mode de réalisation de traitement de l'effluent d'hydroconversion dit intégré, c'est-à-dire sans décompression ni séparation
- 15 entre l'étape d'hydroconversion et de traitement de l'effluent.

Sur la fig. 1, la charge amenée par la conduite (1) au réacteur (3) d'hydroconversion en lit bouillonnant, est préalablement réchauffée dans le four (2). Le réacteur contient du catalyseur en lit bouillonnant, on distingue le séparateur interne (4) et la pompe de recyclage (5) du liquide séparé assurant le maintien du lit dans l'état "bouillonnant", dispositions qui relèvent de la technologie classique du lit bouillonnant.

L'effluent qui en ressort par la conduite (5) est avantageusement envoyé dans le séparateur inter-étage (6) (on rappelle que cette séparation est optionnelle). Il est séparé une fraction légère par la conduite (7) et il est récupéré la fraction résiduelle par la conduite (8). Cette fraction légère contient très majoritairement (au moins 90%vol) les composés bouillant à au plus 300°C, voire à au plus 450°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 300 et 450°C.

30 Cette fraction résiduelle (ou la totalité de l'effluent en l'absence de séparateur inter-étage) est envoyée dans le réacteur (9) d'hydroconversion en slurry qui contient un slurry de catalyseur (appelé aussi catalyseur dispersé) injecté par la conduite (10). Ce réacteur peut, de

la même façon que le réacteur en lit bouillonnant, contenir une zone interne de séparation et une pompe de recyclage du liquide séparé assurant la mise en dispersion du catalyseur en slurry et sa circulation dans le réacteur dans les conditions qui relèvent des conditions classiques des lits entraînés en slurry. On n'a pas représenté sur la figure le procédé et les
5 moyens pour la préparation du slurry de catalyseur, ces moyens étant largement décrits dans la littérature.

La fig. 1 montre une disposition avantageuse (10a), mais non obligatoire, dans laquelle un ou des additifs (tels que précédemment décrits) sont ajoutés à la charge en même temps que le catalyseur en slurry.

10 L'effluent issu du réacteur (9) soutiré par la conduite (11) est soumis à une séparation, ici dans un séparateur (12) HPHT (haute pression, haute température), pour séparer une fraction légère par la conduite (13) et il est récupéré par la conduite (14) la fraction résiduelle. Cette fraction légère contient très majoritairement les composés bouillant à au plus 200°C , voire à au plus 300°C ou 450°C; ils correspondent aux composés présents dans les gaz, le
15 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 300°C voire entre 200 et 450°C.

L'apport en hydrogène sur les réacteurs, par les conduites (15) et (16) respectivement
20 provient de l'hydrogène d'appoint et de l'hydrogène recyclé. L'hydrogène peut être en totalité (conduite 18) ou en partie (conduites 18 et 19 d'une part et conduites 18 et 20 d'autre part) réchauffé dans le four (17).

D'une façon générale, la gestion des niveaux thermiques différents requis par le lit bouillonnant et le lit en slurry est assurée par le réglage final des températures de(s)
25 réacteur(s) en lit bouillonnant et de(s) réacteur(s) en slurry qui est effectué d'une part par le four de préchauffe (17) du gaz de recyclage et d'hydrogène d'appoint et d'autre part par l'éventuel by-pass autour de ce four.

Cette disposition n'est pas reprise sur les autres figures, pour ne pas alourdir les schémas, mais elle est d'application générale et peut donc être combinée, notamment aux
30 différents modes de réalisation décrits.

La fig. 2 illustre, de façon générale, l'utilisation d'un compresseur à n étages (ici 3) pour l'hydrogène d'appoint (31) et l'hydrogène de recyclage (29 et 30). On ne détaillera pas le

traitement gaz décrit auparavant. L'hydrogène comprimé est ensuite avantageusement réchauffé (by-pass possible) et envoyé dans le(s) réacteur(s) en lit bouillonnant (3) et éventuellement préchauffé (17) avant d'être envoyé dans le(s) réacteur(s) en slurry (9).

On a repris les numéros de référence des principaux éléments de la fig. 1.

5 Dans ce mode de réalisation (qui reprend la fig.1), la phase séparée dans la conduite (13) est une phase gazeuse contenant l'hydrogène, les gaz issus de l'hydroconversion (NH_3 , H_2S , H_2O , CO , CO_2 , ...) et des hydrocarbures légers (C_1 - C_4).

La phase gazeuse est ici refroidie dans le refroidisseur (32) avant d'être envoyée au séparateur (33) HPLT (haute pression, basse température) pour séparer un gaz riche en
10 hydrogène (34) envoyé au traitement des gaz (précédemment décrit), éventuellement de l'eau (39) et une fraction liquide (35).

Sur la figure, on note qu'à la phase gazeuse (13) est ajoutée la phase gazeuse (7) provenant du séparateur inter-étage. Cette disposition n'est pas obligatoire et le séparateur pourrait ne pas être présent.

15 La fraction liquide résiduelle (14) issue du séparateur (12) HPHT (haute pression, haute température) est envoyée dans la suite de la section de séparation. Celle-ci comporte selon la fig. 2, un séparateur moyenne ou basse pression, haute température (36) qui sépare une phase gazeuse (37), envoyée à l'unité de traitement de gaz déjà décrite.

Ici, on montre que cette phase peut être préalablement refroidie, séparée à basse
20 température (37a) pour améliorer sa purification. La fraction liquide (généralement, une fraction contenant majoritairement les composés bouillant à au moins 150°C) (conduite 37b) est traitée avec la fraction (35), cette disposition étant préférée. La phase gazeuse (conduite 37c) est envoyée à l'unité de traitement de gaz déjà décrite.

A l'issue du séparateur (36), une phase liquide résiduelle (38) est obtenue qui est
25 fractionnée (distillation ou flash atmosphérique et distillation ou flash sous vide), avec la fraction (35) pour obtenir les fractions LPG (C_3 , C_4), naphta, gazole, VGO (distillat sous vide) et VR (résidu sous vide). Ce(s) fraction(s) naphta, gazole et VGO sont soumises à un traitement pour les amener aux spécifications requises (teneur en soufre, octane, cétane, etc.)

C'est ce qu'illustre la fig. 3 dans laquelle la section de séparation de la fraction
30 résiduelle (14) comprend une distillation atmosphérique (40) et une distillation sous vide (41). Le gazole produit (conduite 42) est hydrotraité (43) pour être amené aux spécifications (teneur en soufre, cétane, teneur en aromatiques, etc.).

Ici, on envisage de préférence un traitement par le procédé appelé Prime-D qui est largement connu : « Upgrade hydrocracking resid through integrated hydrotreating, S. Putek, D. Januszewski, E. Cavallo, Hydrocarbon Processing , septembre 2008.

Il utilise un catalyseur connu de l'homme de l'art constitué d'une association d'au moins un élément du groupe VIII (Co et/ou Ni) et d'au moins un élément du groupe VI B (Mo et/ou W) déposés sur un support alumine dont la répartition poreuse est adaptée au traitement du gazole. Les catalyseurs CoMo/alumine et NiMo/alumine sont les plus courants. Ce catalyseur peut également contenir du phosphore. Le procédé de traitement est opéré par exemple aux conditions suivantes: à des températures de 300 à 420°C, des pressions de 2 à 15 MPa, une vitesse spatiale de 0.2 à 2 h⁻¹ et un ratio H₂/HC compris entre 100 à 1000 Nm³/m³ de charge.

Après fractionnement (unité 44), le gazole est récupéré ainsi que les fractions plus légères qui auraient pu être produites, dont un gaz riche en hydrogène, qui après un éventuel traitement (45) est envoyé au compresseur (le 3^{ème} étage est ici adéquat) (conduite 46).

15

Le VGO (gazole sous vide-conduite 47) est hydrocraqué (48) puis fractionné (49).

L'hydrocraquage est un procédé largement décrit dans la littérature, qui peut opérer en une ou plusieurs étapes.

Les catalyseurs conventionnels d'hydrocraquage sont à base de supports amorphes faiblement acides, tels que les silice-alumines amorphes. Ces supports sont associés soit à un métal du groupe VIII soit à une association de sulfures des métaux des groupes VIB et VIII. D'autres catalyseurs conventionnels comportent de la zéolithe Y de type structural FAU, un support oxyde réfractaire amorphe (alumine le plus souvent) et au moins un élément hydro-déshydrogénant (généralement au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble, et le plus souvent au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble).

25

Le procédé d'hydrocraquage comporte généralement un hydrosolubilisation pour réduire la teneur en hétéroatomes avant l'hydrocraquage.

Les catalyseurs d'hydrosolubilisation classiques contiennent au moins un support oxyde réfractaire amorphe (alumine le plus souvent) et au moins un élément hydro-déshydrogénant (généralement au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble, et le plus souvent au moins un élément du groupe VIB et au moins un élément du groupe VIII non noble)

30

Dans l'hydroraffinage, la charge est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur tel que décrit précédemment, par exemple aux conditions suivantes: à une température comprise entre 330 et 450°C, de préférence 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 MPa, de préférence inférieure à 20 MPa, la vitesse spatiale étant comprise
5 entre 0,1 et 6 h⁻¹, de préférence entre 0,2 et 3 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène sur hydrocarbures (ratio H₂/HC) soit compris entre 100 et 2000 Nm³/m³ de charge. Les conditions opératoires utilisées dans l'hydrocraquage sont: une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250-480°C, avantageusement comprise entre 320 et 450°C, de préférence entre 330 et 425°C, sous une
10 pression supérieure à 0,1 MPa, souvent comprise entre 5 et 25 MPa, de préférence inférieure à 20 MPa et encore plus avantageusement supérieure à 9 MPa ou mieux à 10 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et de préférence entre 0,1-6 h⁻¹, préférentiellement entre 0,2-3 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène sur hydrocarbures soit compris entre 80 et 5000 Nm³/m³ et le plus souvent entre
15 100 et 2000 Nm³/m³.

Sur la conduite (13) soutirant la phase gazeuse, on reconnaîtra le séparateur HPLT (haute pression, basse température) (33) qui sépare un gaz riche en hydrogène (50) qui, après traitement (51), est envoyé (conduites 52, 53) à l'étage adéquat du compresseur.

De façon avantageuse, un seul compresseur est utilisé et l'hydrogène pour le traitement
20 (43) du gazole (hydrotraitement classique, Prime-D, ...) sera fourni par un étage intermédiaire (ici le 2^{ième}), alors que le procédé selon l'invention (lit bouillonnant suivi de slurry) sera alimenté par le 3^{ième} étage du compresseur.

L'utilisation de ce compresseur unique à n étages avec recyclage d'hydrogène et une combinaison astucieuse des unités permet une gestion optimisée de l'hydrogène pour assurer
25 le bon taux de couverture (H₂/HC) au niveau du (des) réacteur(s) en lit bouillonnant et du (des) réacteur(s) en slurry.

On peut tout aussi bien envoyer les fractions gazole et VGO à l'hydrocraquage avec un schéma comparable mais sans procédé de type Prime-D.

En ce qui concerne le naphta, il peut être hydrotraité dans une unité dédiée, ou encore
30 être envoyé à l'unité de type Prime-D ou à l'unité d'hydrocraquage où il est amené aux caractéristiques d'une charge acceptable au reformage catalytique.

La fig. 4 montre un mode de réalisation intégré, c'est-à-dire sans décompression entre les réacteurs d'hydroconversion et le traitement de l'effluent.

Par la conduite (11) arrive l'effluent provenant de l'étape (2) d'hydroconversion en slurry, il passe dans le séparateur HPHT (haute pression, haute température) (55) pour séparer
5 une fraction hydrocarbonée (conduite 56) contenant très majoritairement (au moins 90%) des composés à point d'ébullition d'au plus 540°C, voire d'au plus 450°C ou 440°C.

La fraction résiduelle (conduite 57) contient très majoritairement (au moins 90%) des composés à point d'ébullition inférieur à 440°C, voire à 500 °C ou à 540°C. De la même façon que précédemment, la séparation n'est pas nette; s'il fallait donner un point de coupe, ce serait
10 entre 440 et 540°C, de préférence entre 450 et 540°C.

Cette fraction résiduelle est distillée sous vide (58) pour récupérer le VGO (gazole sous vide) valorisable (conduite 59) et un résidu sous vide (conduite 60) sur lequel on récupérera le catalyseur en slurry selon des procédés déjà évoqués.

La fraction plus légère (56) est uniquement hydrotraitée (par exemple avant envoi au
15 FCC, unité de craquage catalytique en lit fluidisé) ou hydrotraitée et hydrocraquée (hydrotraitement 61 suivi d'hydrocraquage 62) en présence d'hydrogène (68) et l'effluent est fractionné (63) pour obtenir une coupe LPG (C3-C4), du naphta (64), du kérosène (65), du diesel (66) et du VGO (67). Dans le cas d'un hydrocraquage avec recyclage de VGO, la conversion de la charge en distillats légers et moyens (LPG, naphta, kérosène, diesel) est alors
20 totale.

Une coupe externe provenant généralement d'un autre procédé existant dans la raffinerie ou éventuellement hors de la raffinerie (conduite 69) peut être amenée avant l'hydrotraitement; 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
25 (light cycle oil) ou un HCO (heavy cycle oil) de FCC. Très avantageusement, il est envoyé à l'hydrotraitement ou à l'hydrocraquage avec tout ou partie du VGO généré par la distillation de la fraction résiduelle (conduite 59a).

L'avantage de ce procédé est son intégration au niveau des pressions et de la thermique, d'où un procédé consommant globalement moins d'énergie et émettant moins de
30 CO₂ (par rapport à chacune des technologies prise séparément). Un autre avantage est l'obtention de produits (kérosène, diesel, VGO pouvant servir de bases huiles par exemple) directement aux spécifications (soufre, cétane ...) par l'ajustement des conditions opératoires

(dans les formes de conditions connues) selon la fraction séparée (56). Le naphta peut servir de charge de vaporéformage ou de base pour carburant après un traitement adéquat, comme par exemple le reformage catalytique.

La fig. 5 présente un positionnement possible du procédé selon l'invention dans la raffinerie, au niveau de la colonne (70) de distillation sous vide du résidu atmosphérique (71) provenant de la distillation atmosphérique de pétrole brut.

Il est principalement séparé un VGO (72) et un résidu sous vide VR (73). De façon classique, le VGO est traité par hydrocraquage (74) suivi de séparation (75) pour produire notamment du naphta (76), du kérosène et du diesel (77).

Selon l'invention le résidu sous vide (73) est traité dans la zone réactionnelle du procédé de l'invention (78) puis après séparation et fractionnement (79), du naphta, kérosène, gazole, VGO sont notamment obtenus. Une ou plusieurs de ces fractions, de préférence le VGO, peuvent ensuite être envoyée à l'unité d'hydrocraquage (74) par la conduite (85).

La boucle d'hydrogène est complètement optimisée, l'hydrogène d'appoint (80) est comprimé dans le compresseur à 3 étages (91), ainsi que l'hydrogène de recyclage (conduites 81 et 82). L'hydrogène comprimé alimente l'hydrocraquage (conduite 83) et les hydroconversions selon l'invention (conduite 84).

De préférence, l'hydrogène séparé dans le procédé de l'invention alimente (après éventuel traitement) l'hydrocraquage (conduite 83). L'hydrogène séparé de l'hydrocraquage (conduite 86) est comprimé (compresseur 87) avant d'être en partie recyclé sur l'hydrocraquage (conduite 88) et en partie traité (unité 89) pour éliminer les contaminants envoyés au fuel gas (90) et pour être recyclé vers l'unité générale de compression (91) à n étages (ici 3).

L'exemple ci-dessous illustre l'invention et son intérêt.

25

EXEMPLE : Cas d'application à un résidu sous-vide de type Athabasca

Cet exemple compare les performances sur la même charge du procédé lit bouillonnant classique (à 2 réacteurs), du procédé en slurry classique (à 2 réacteurs), et du nouveau procédé intégrant un réacteur à lit bouillonnant et un réacteur en slurry.

La charge considérée dans cet exemple est un résidu sous vide issu d'un pétrole lourd Athabasca au Canada.

Les propriétés du résidu sous vide sont les suivantes :

Densité à 15°C	1.063
Azote, %pds	0.6
Soufre, %pds	5.62
Carbone Conradson, %pds	23.1
Asphaltenes C7, %pds	16.7
Nickel, ppm poids	125
Vanadium, ppm poids	360
500°C- / 550°C-	5%pds/10%pds
Viscosité à 150°C (cSt)	680

Le tableau suivant récapitule les conditions opératoires et les performances pour les 3 cas :

	Procédé à 2 réacteurs en lit bouillonnant	Procédé à 2 réacteurs en slurry	Procédé à lit bouillonnant et slurry
Capacité, Mt/an	2 000 000	2 000 000	2 000 000
1 ^{er} réacteur température moyenne, °C	425	445	435
2 ^{ème} réacteur température moyenne, °C	435	455	460
1 ^{er} réacteur pression partielle d'hydrogène sortie réacteur, MPa	13.0	13.0	13.0
Conversion du résidu sous vide 500°C+, %pds	75	90	95
HDS, %	80	70	79

Le nouveau procédé selon l'invention permet donc d'obtenir la conversion la plus élevée par rapport aux procédés à lit bouillonnant ou slurry pris séparément. De plus, le niveau d'HDS, et plus généralement les niveaux des performances en hydrotraitement comme l'HDN (hydrodésazotation), HDCCR (réduction du carbone conradson), HDM (hydrodémétallation), HDCa (hydrogénation du carbone aromatique), reste à un niveau très élevé, comparable au procédé à lit bouillonnant, qui s'avère être le procédé le plus efficace à ce niveau.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydroconversion de charge lourde carbonée comportant une étape (1) d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur supporté en lit bouillonnant puis, une étape (2) d'hydroconversion d'une partie au moins de l'effluent obtenu dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry et éventuellement un additif solide, l'effluent issu de l'étape (2) est ensuite soumis à une ou des séparations; procédé dans lequel dans l'étape (1) d'hydroconversion on évite de faire passer du slurry de catalyseur dans le lit bouillonnant.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (1) d'hydroconversion avec un catalyseur en lit bouillonnant est soumis à une séparation qui sépare une fraction légère contenant au moins 90% vol de composés bouillant à au plus 300°C, et l'effluent résiduel est traité dans l'étape (2) d'hydroconversion avec un catalyseur en slurry.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (1) d'hydroconversion avec un catalyseur en lit bouillonnant est soumis à une séparation qui sépare une fraction légère contenant au moins 90% vol de composés bouillant à au plus 450°C, et l'effluent résiduel est traité dans l'étape (2) d'hydroconversion avec un catalyseur en slurry.
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'effluent obtenu à l'issue de l'étape (1) d'hydroconversion avec un catalyseur en lit bouillonnant est directement traité dans l'étape (2) d'hydroconversion avec un catalyseur en slurry.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la charge lourde carbonée est une charge hydrocarbonée contenant au moins 50%pds de produit distillant au-dessus de 350°C et au moins 25%pds distillant au-dessus de 550°C, et contient au moins 50 ppm pds de métaux, au moins 0,5 %pds de soufre et au moins 1 %pds d'asphaltènes par désasphaltage à l'heptane.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la charge lourde carbonée est une charge non pétrolière contenant moins de 50 %pds de produit

distillant au-dessus de 350°C, moins de 10 %pds d'asphaltènes par désasphaltage à l'heptane, de 0,5 à 50 %pds de teneur en oxygène, de 0,2 à 2 %pds de teneur en azote et de 1 à 500 ppm pds d'alcalins Na et/ou Ca et/ou K.

7. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la charge lourde est choisie dans le groupe constitué par des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des asphaltes de désasphaltage, de dérivés de procédés de conversion du pétrole, des sables bitumeux, des dérivés de sables bitumineux, des schistes bitumeux, des dérivés de schistes bitumineux, des dérivés de la conversion thermique de la biomasse ou des déchets industriels, ladite conversion thermique étant mise en œuvre avec ou sans catalyseur et avec ou sans hydrogène.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, 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 et Ru.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'additif est choisi dans le groupe constitué par les oxydes minéraux, les catalyseurs usagés supportés contenant au moins élément un choisi dans le groupe constitué par les éléments du groupe VIII et les éléments du groupe VIB qui présentent une taille de particule entre 0.001 à 100 µm, le coke présentant une la taille de particule entre 0.001 à 100 µm, un gasoil et un additif aromatique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'effluent issu de l'étape (2) est envoyé dans une section de séparation séparant les gaz, une fraction contenant des particules solides de catalyseur et une ou des fractions liquides dépourvues de solides, la fraction contenant les particules solides de catalyseur séparée après l'étape (2) est recyclée, en partie ou en totalité, directement à l'étape (2) d'hydroconversion en slurry.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'effluent issu de l'étape (2) est envoyé dans une section de séparation séparant les gaz, une fraction contenant des particules solides de catalyseur et une ou des fractions liquides dépourvues de solides, la fraction contenant les particules solides de catalyseur

séparée après l'étape (2) est recyclée, en partie ou en totalité, vers la préparation du catalyseur de l'étape (2) d'hydroconversion en slurry après avoir subi séparation(s) et éventuels traitement(s) de régénération.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la fraction contenant les particules solides de catalyseur séparée après l'étape (2) est recyclée, en partie ou en totalité, vers la préparation du catalyseur de l'étape (2) d'hydroconversion en slurry après avoir subi une combustion, un lavage au solvant et/ou une gazéification.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la séparation et le traitement de régénération des catalyseurs comprennent

- a) éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur, et il est obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,
- b) une étape d'extraction liquide/liquide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape a) à une température comprise entre 50 et 350°C par un solvant aromatique et/ou naphthéno-aromatique et/ou polaire permettant d'obtenir un extrait concentré en métaux et un raffinat,
- c) une étape de combustion dudit extrait à une température comprise entre 200 et 700°C permettant d'obtenir des cendres concentrées en métaux,
- d) une étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de combustion,
- e) 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 (2) d'hydroconversion en slurry.

14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la séparation et le traitement de régénération des catalyseurs comprennent

- a) éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur, et il est obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,
- c) une étape de cokéfaction de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape a) 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 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 (2) d'hydroconversion en slurry.

15. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la séparation et le traitement de régénération des catalyseurs comprennent

- a) éventuellement une étape de fractionnement comprenant une séparation sous vide de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur, et il est obtenu un résidu sous vide concentré en métaux,
- b) une étape d'extraction liquide/liquide par un solvant à caractère saturé de ladite fraction contenant des particules solides de catalyseur et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape a) permettant d'obtenir un extrait solide concentré en métaux et un raffinat,
- c) une étape de broyage de l'extrait solide concentré en métaux issu de l'étape d'extraction liquide/liquide,

- d) une étape de lixiviation de l'extrait broyé en présence d'eau, d'un solvant à caractère saturé et d'un agent tensioactif permettant d'obtenir un extrait solide et un lixiviat,
- e) une étape de combustion en présence d'oxygène dudit extrait solide issu de l'étape de lixiviation permettant d'obtenir des cendres concentrées en métaux,
- f) une étape d'extraction des métaux des cendres obtenues à l'étape de combustion,
- g) 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 (2) d'hydroconversion en slurry.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel l'effluent issu de l'étape (2) est séparé sans décompression en une fraction dite légère contenant les composés bouillant à au plus 540 °C et en une fraction résiduelle qui est distillée sous vide pour obtenir un gazole sous vide, la fraction dite légère étant hydrotraitee et/ou hydrocraquée puis fractionnée pour obtenir des LPG, du naphta, du kérosène, du diesel et du distillat sous vide.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'effluent issu de l'étape (2) est séparé sans décompression en une fraction dite légère contenant les composés bouillant à au plus 450°C, et en une fraction résiduelle; de fraction dite légère sont séparés les gaz et une fraction liquide est obtenue; ladite fraction résiduelle, éventuellement additionnée de ladite fraction liquide, est distillée, le gazole produit est soumis à un hydrotraitement et le gazole sous vide produit est hydrocraqué.

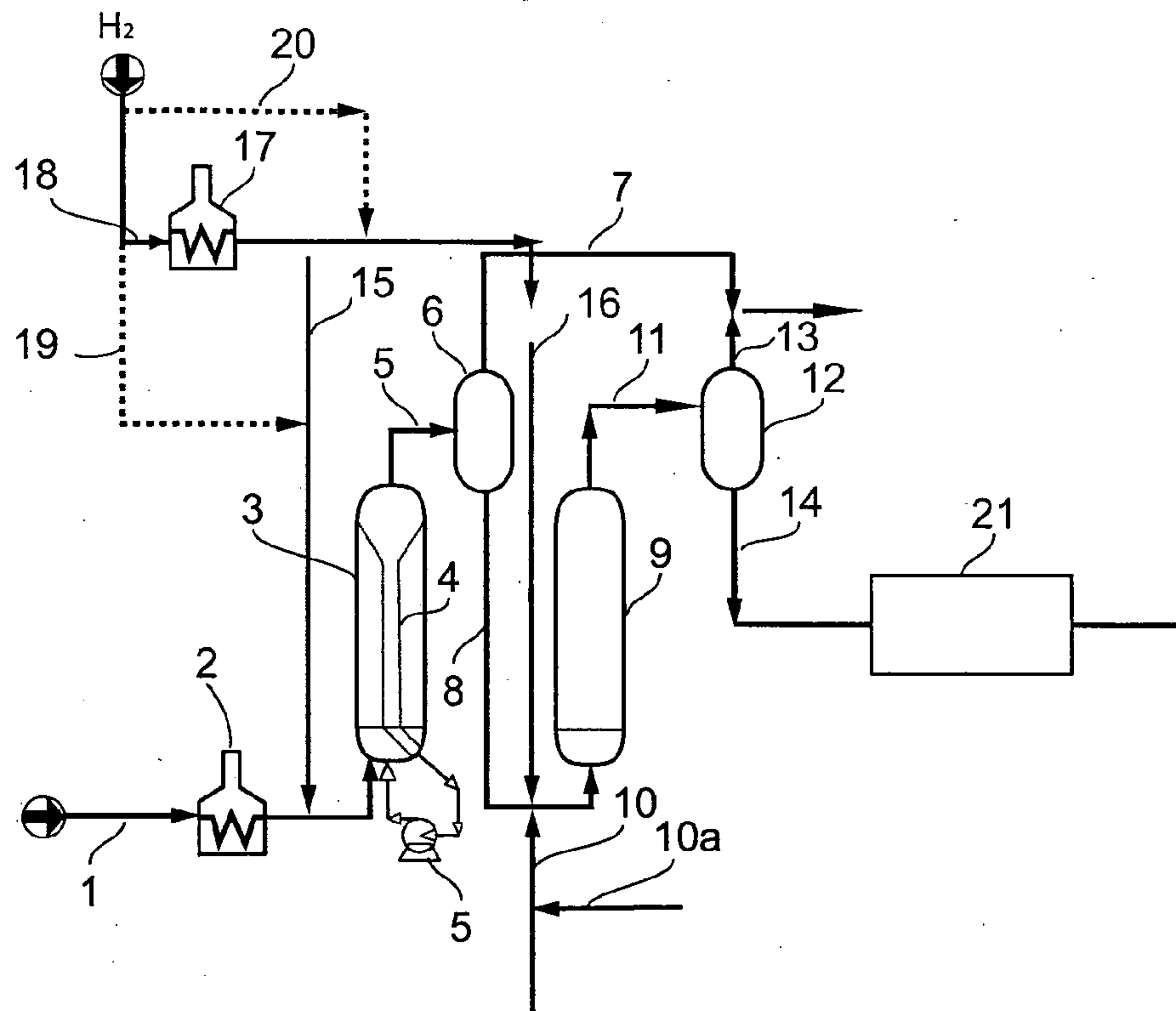
Fig. 1

Fig. 2

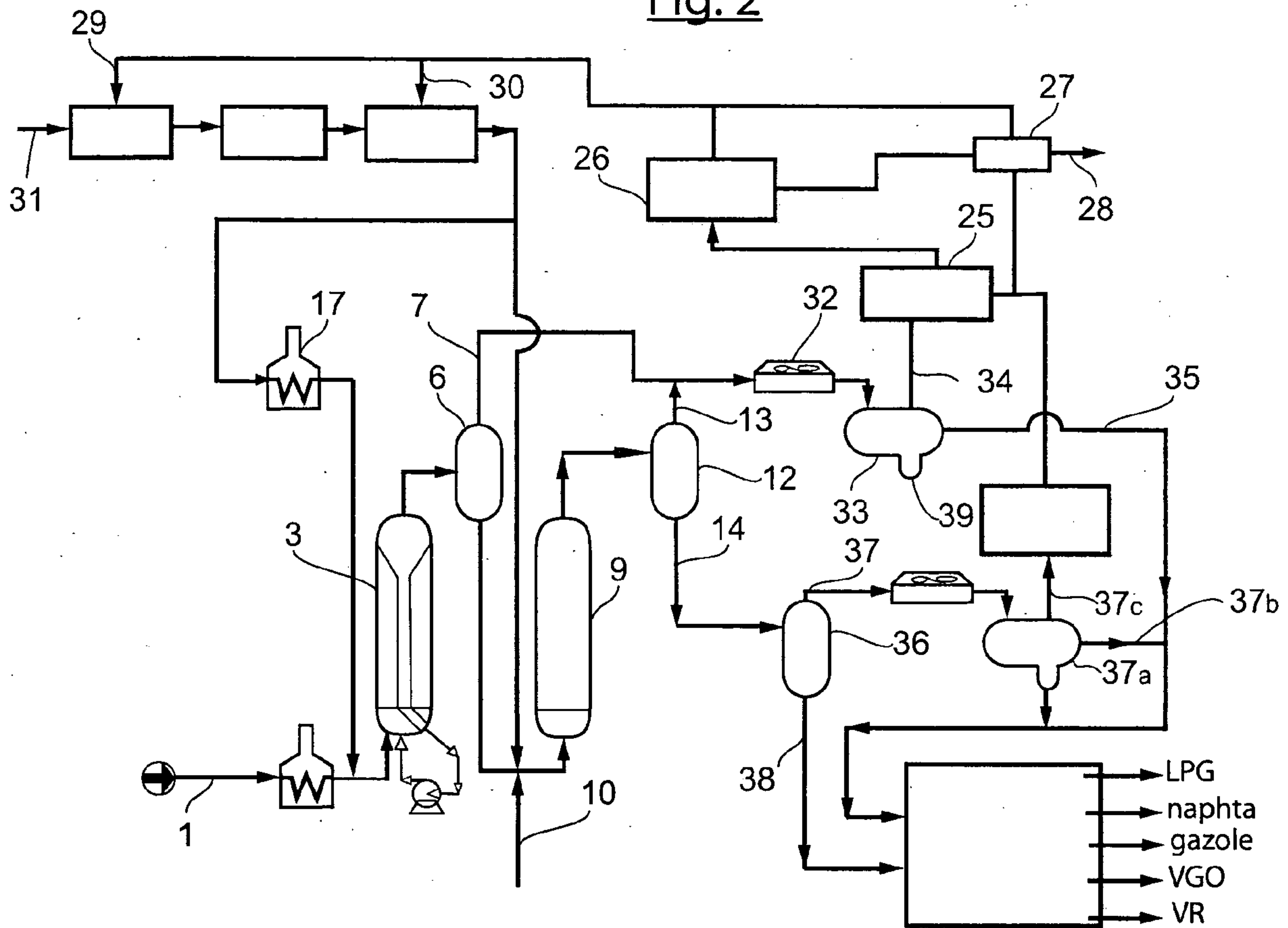


Fig. 4

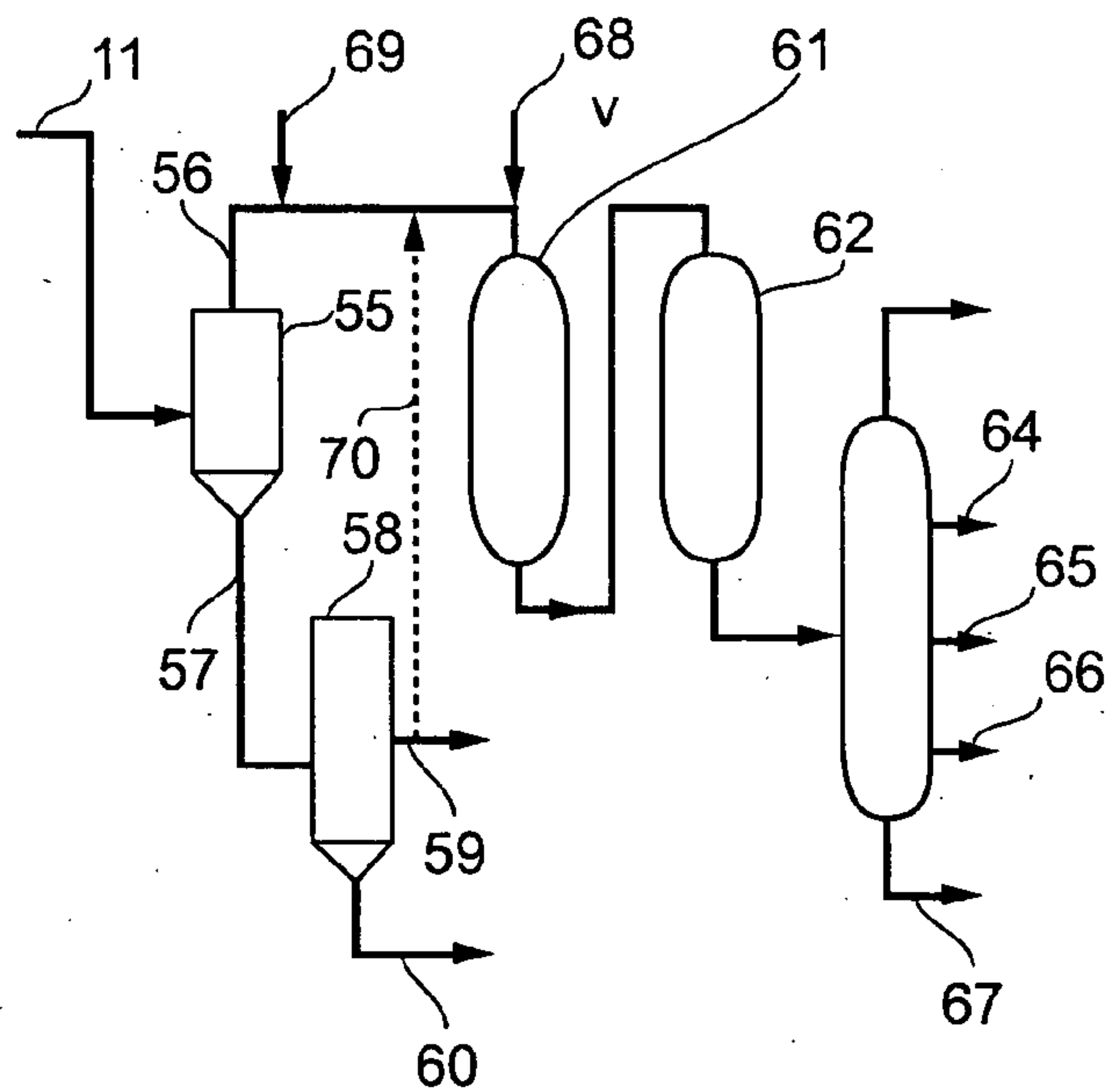


Fig. 5

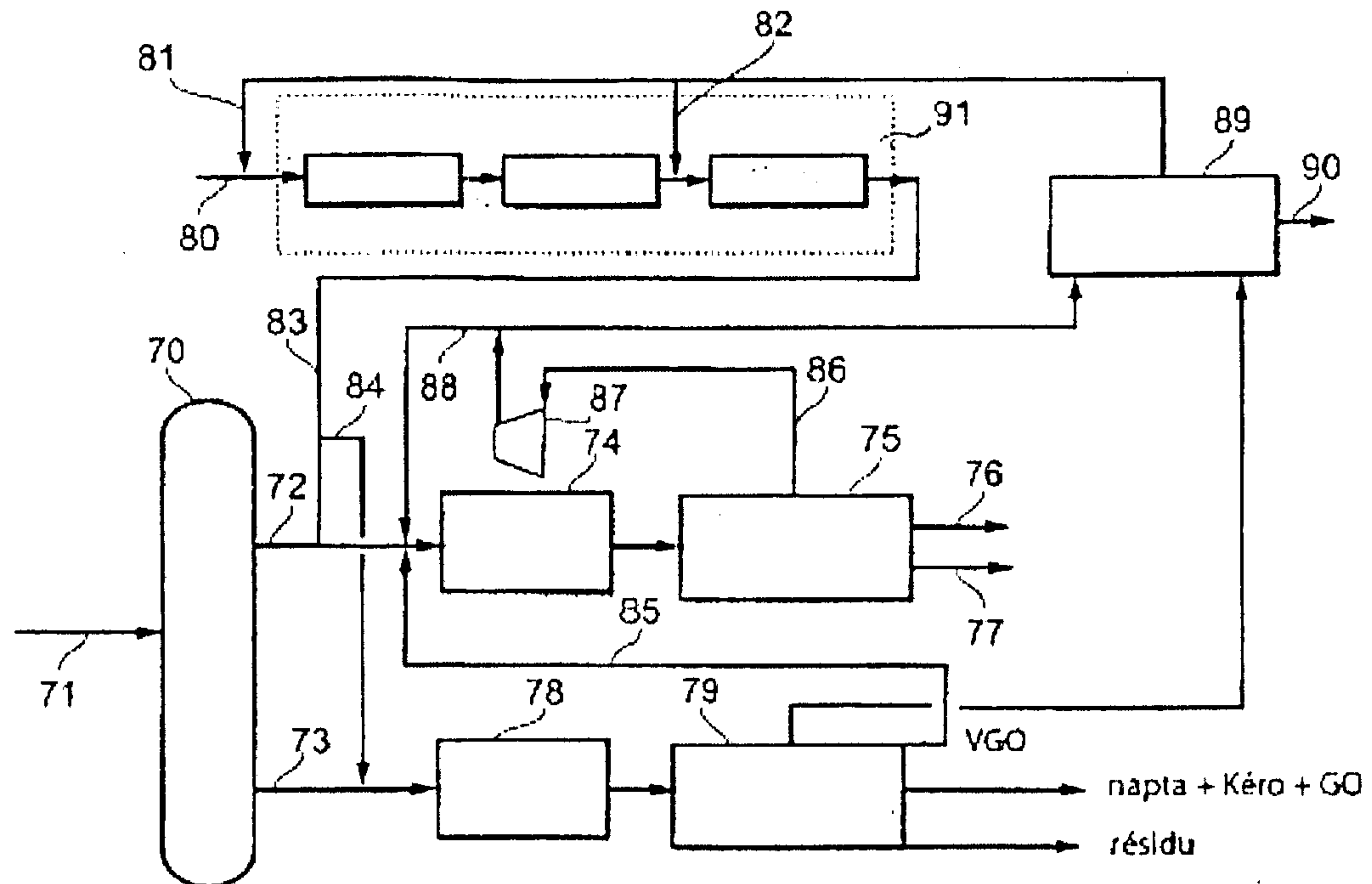


Fig. 3

