(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
20 octobre 2011 (20.10.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/128517 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 35/02 (2006.01) *C10G 67/04* (2006.01)
B01J 37/14 (2006.01) *C10G 67/14* (2006.01)
B01J 38/60 (2006.01) *C10G 45/16* (2006.01)
B01J 38/64 (2006.01) *C10G 21/12* (2006.01)
B01J 38/68 (2006.01) *C10G 1/00* (2006.01)
C10G 49/12 (2006.01) *B01J 23/90* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000159

(22) Date de dépôt international :
22 mars 2011 (22.03.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1001560 13 avril 2010 (13.04.2010) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **HERAUD, Jean-Philippe** [FR/FR]; 18 rue Jean Racine, F-69780 St Pierre de Chandieu (FR). **MOREL, Frédéric** [FR/FR]; 8 avenue Paul Doumer, F-78400 Châtou (FR). **QUIGNARD, Alain** [FR/FR]; 21 rue Vialon, F-38150 Roussillon (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP Energies Nouvelles, Directeur Propriété Industrielle, 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, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

(54) **Title** : METHOD FOR THE HYDROCONVERSION OF OIL FEEDSTOCKS USING SLURRY TECHNOLOGY, ALLOWING THE RECOVERY OF METALS FROM THE CATALYST AND THE FEEDSTOCK, COMPRISING AN EXTRACTION STEP

(54) **Titre** : PROCEDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGES PETROLIERES VIA UNE TECHNOLOGIE EN SLURRY PERMETTANT LA RECUPERATION DES METAUX DU CATALYSEUR ET DE LA CHARGE METTANT EN OEUVRE UNE ETAPE D'EXTRACTION

(57) **Abstract** : The invention relates to a method for the hydroconversion of heavy oil feedstocks, including a step comprising the slurry hydroconversion of the feedstock in at least one reactor containing a catalyst, allowing the recovery of metals in the unconverted residual fraction, in paritcular those used as catalysts. The method comprises a hydroconversion step, a gas/liquid separation step, at least one liquid/liquid extraction step, a combustion step, a metal extraction step and a step consisting in preparing catalytic solutions that are recycled in the hydroconversion step.

(57) **Abrégé** : Un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières comportant une étape d'hydroconversion de la charge dans au moins un réacteur contenant un catalyseur en slurry et permettant la récupération des métaux dans la fraction résiduelle non convertie, notamment ceux utilisés comme catalyseurs. Le procédé comprend une étape d'hydroconversion, une étape de séparation gaz/liquide, au moins une étape d'extraction liquide/liquide, une étape de combustion, une étape d'extraction de métaux et une étape de préparation de solutions catalytiques qui sont recyclées dans l'étape d'hydroconversion.

WO 2011/128517 A2

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bien que la petite taille des catalyseurs en slurry permet d'obtenir des taux de conversion très élevés, cette taille s'avère problématique en ce qui concerne la

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

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

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

(celui injecté et celui récupéré dans la charge) et le vanadium récupéré dans la charge dont les teneurs sont comparables à celle du molybdène et qui peut être revendu pour des applications métallurgiques.

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

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

Art antérieur

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

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

Le brevet US4592827 décrit un procédé d'hydroconversion en slurry pour charges lourdes en présence d'un composé métallique soluble et de l'eau comprenant, après la réaction d'hydroconversion, une étape de séparation, une étape de désasphaltage de la fraction résidu sous vide par des hydrocarbures C5 à C8 et une étape de gazéification des asphaltènes produisant de l'hydrogène et des cendres contenant le catalyseur. Ce catalyseur est ensuite soumis à des étapes d'extraction de métaux, les métaux sont recyclés dans le procédé.

Le brevet US4548700 décrit un procédé d'hydroconversion en slurry pour charges lourdes comprenant, après la réaction d'hydroconversion, une étape de séparation de la fraction gazeuse, une étape de distillation, un lavage du résidu atmosphérique (650°F$^+$ = 343°C$^+$) au toluène à pression atmosphérique et température ambiante et une étape de combustion ou de gazéification de la fraction solides à des températures entre 427-1093°C (800-2000°F) pour obtenir des cendres contenant les métaux. Les métaux V et Mo sont récupérés par une étape d'extraction à l'acide oxalique, puis recyclés dans le procédé.

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

Objet de l'invention

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

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

étape d'extraction de métaux et une étape de préparation de solution(s) catalytique(s) qui est/sont recyclée(s) dans l'étape d'hydroconversion.

Les travaux de recherche effectués par le demandeur sur l'hydroconversion de charges lourdes l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, ce procédé comprenant une séparation permettant de maximiser la fraction légère issue du réacteur d'hydroconversion et de minimiser la fraction résiduelle, couplé avec une étape d'extraction liquide/liquide aux solvants aromatiques et/ou naphténo-aromatiques et/ou polaires à haute température et une étape de combustion modérée évitant la sublimation des métaux, permettait de préparer l'extraction des métaux contenus dans les cendres d'une telle manière que des très bons taux de récupération des métaux recyclables dans le procédé sont possibles. En effet, les étapes critiques de cette récupération sont premièrement la concentration des métaux sur la matrice carbonée (via l'extraction) puis la formation d'une phase minérale (via la combustion modérée) contenant les éléments métalliques issus du catalyseur (Mo et Ni) mais également de la charge (Ni, V et Fe) dépourvue en carbone.

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

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

Un autre intérêt est l'extraction liquide/liquide aux solvants aromatiques et/ou naphthéno-aromatiques et/ou polaires de la fraction non convertie et contenant les métaux à des températures élevées permettant une extraction des insolubles (et donc une concentration des métaux) efficace.

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

Le procédé selon l'invention permet donc d'optimiser la conversion de charges lourdes en base carburants tout en permettant la récupération des métaux avec des très bons taux de récupération.

Description détaillée

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

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

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

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

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

c) une étape d'extraction liquide/liquide de ladite fraction résiduelle telle qu'obtenue à l'étape b) et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape b') 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,

d) une étape de combustion dudit extrait 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 d'hydroconversion.

Hydroconversion

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

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

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

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

contiennent également des structures aromatiques condensées pouvant contenir des hétéroéléments réfractaires à la conversion.

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

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

Les conditions opératoires de la section d'hydroconversion catalytique en slurry sont en général une pression de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa,

une pression partielle d'hydrogène variant de 2 à 35 MPa et préférentiellement de 10 à 25 MPa, une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence de 420°C à 480°C, un temps de contact de 0.1h à 10 h avec une durée préférée de 0.5h à 5 h.

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

Le catalyseur en slurry est sous forme dispersée dans le milieu réactionnel. Il peut être formé in situ mais il est préférable de le préparer en-dehors du réacteur et de l'injecter, en général en continu, avec la charge. Le catalyseur favorise l'hydrogénation des radicaux issus du craquage thermique et réduit la formation de coke. Lorsque du coke est formé, il est évacué par le catalyseur.

Le catalyseur en slurry est un catalyseur sulfuré contenant de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Ces catalyseurs sont généralement monométalliques ou bimétalliques (en combinant par exemple un élément du groupe VIIIB non-noble (Co, Ni, Fe) et un élément du groupe VIB (Mo, W)). De préférence, on utilise des catalyseurs NiMo, Mo ou Fe. Les catalyseurs utilisés peuvent être des poudres de solides hétérogènes (tels que des minerais naturels, du sulfate de fer, etc...), des catalyseurs dispersés issus de précurseurs solubles dans l'eau ("water soluble dispersed catalyst") tels que l'acide phosphomolybdique, le molybdate d'ammonium, ou un mélange d'oxyde Mo ou Ni avec de l'ammoniaque aqueux. De préférence, les catalyseurs utilisés sont issus de précurseurs solubles dans une phase organique ("oil soluble dispersed catalyst"). Les précurseurs sont des composés organométalliques tels que les naphténates de Mo, de Co, de Fe, ou de Ni ou tels que des composés multi-carbonyl de ces métaux, par exemple 2-ethyl hexanoates de Mo ou Ni, acétylacétonates de Mo ou Ni, sels d'acides gras C_7-C_{12} de Mo ou W, etc... Ils peuvent être utilisés en présence d'un

agent tensio-actif pour améliorer la dispersion des métaux, lorsque le catalyseur est bimétallique. Les catalyseurs se trouvent sous forme de particules dispersées, colloïdales ou non selon la nature du catalyseur. De tels précurseurs et catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont largement décrits dans la littérature.

En général, les catalyseurs sont préparés avant d'être injectés dans la charge. Le procédé de préparation est adapté en fonction de l'état dans lequel se trouve le précurseur et de sa nature. Dans tous les cas, le précurseur est sulfuré (ex-situ ou in-situ) pour former le catalyseur dispersé dans la charge. Pour le cas préféré des catalyseurs dits solubles dans l'huile, dans un procédé typique, le précurseur est mélangé à une charge pétrolière (qui peut être une partie de la charge à traiter, une charge externe, une charge recyclée...), le mélange est éventuellement séché au moins en partie, puis ou simultanément sulfuré par addition d'un composé soufré (H_2S préféré) et chauffé. Les préparations de ces catalyseurs sont décrites dans l'art antérieur.

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

Les procédés d'hydroconversion de charges lourdes par technologie slurry connus sont EST de ENI opérant à des températures de l'ordre de 400-420°C, sous des pressions de 10-16 MPa avec un catalyseur particulier (molybdenite) ; (HC)3 de Headwaters opérant à des températures de l'ordre de 400-450°C, sous des pressions de 10-15 MPa avec du pentacarbonyl de Fe ou du 2-ethyl hexanoate de

Mo, le catalyseur étant dispersé sous forme de particules colloïdales ; HDH et HDHPLUS licencié par Intevep/PDVSA opérant à des températures de l'ordre de 420-480°C, sous des pressions de 7-20 MPa, utilisant un catalyseur métallique dispersé ; CASH de Chevron utilisant un catalyseur sulfuré de Mo ou W préparé par voie aqueuse ; SRC-Uniflex de UOP opérant à des températures de l'ordre de 430-480°C, sous des pressions de 10-15 MPa ; VCC développé par Veba et appartenant à BP opérant à des températures de l'ordre de 400-480°C, sous de pressions de 15-30 MPa, utilisant un catalyseur à base de fer ; Microcat d'Exxonmobil ; etc...

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

Séparation

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

La valorisation de la fraction légère n'est pas l'objet de la présente invention et ces méthodes sont bien connues de l'homme du métier. La fraction légère obtenue

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

D'une manière générale, l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage après l'hydroconversion peut se faire de façon conventionnelle via une section de séparation classique intermédiaire (avec décompression) utilisant après le séparateur haute pression haute température par exemple, un séparateur haute pression basse température et/ou une distillation atmosphérique et/ou une distillation sous vide. De préférence, la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est directement intégrée à la section hydroconversion sans décompression intermédiaire. Dans ce cas, la fraction légère est envoyée directement, sans étapes supplémentaires de séparation et sans décompression à la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage. Ce dernier mode de réalisation permet d'optimiser les conditions de pression et de températures, évite des compresseurs additionnels et minimise donc les coûts d'équipements supplémentaires.

La fraction résiduelle issue du 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, la fraction résiduelle issue de l'étape de séparation sans décompression est fractionnée par distillation sous vide en au moins une fraction

distillat sous vide et une fraction résidu sous vide, au moins une partie et de préférence la totalité de ladite fraction résidu sous vide étant envoyée à l'étape 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.

Le ou les effluent(s) liquide(s) de la fraction distillat sous vide ainsi produit(s) est (sont) habituellement dirigé(s) pour une faible part vers l'unité d'hydroconversion en slurry où ils peuvent être directement recyclés dans la zone réactionnelle ou alors il(s) peut(vent) servir à la préparation des précurseurs catalytiques avant injection dans la charge. Une autre part du ou des effluent(s) est dirigée vers la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, optionnellement en mélange avec d'autres charges, comme par exemple la fraction légère issu du séparateur HPHT ou un distillat sous vide provenant d'une autre unité, dans des proportions égales ou différentes en fonction de la qualité des produits obtenus. L'objectif de la distillation sous vide est d'augmenter le rendement des effluents liquides pour un traitement ultérieur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et donc d'augmenter le rendement en bases carburants. En même temps, la quantité de la fraction résiduelle contenant les métaux est réduite, facilitant ainsi la concentration des métaux.

Extraction liquide-liquide

La fraction résiduelle issue de la séparation sans décompression (via le séparateur HPHT par exemple) 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.

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 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 napthalène, 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 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 chaines 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 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 résiduelle issue de séparateur HPHT et/ou le résidu sous vide sans se vaporiser, la fraction résiduelle 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 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. 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.

Au moins une partie de la fraction soluble après distillation du solvant, et de préférence la totalité, est avantageusement mélangé avec la charge lourde hydrocarbure en amont de la section d'hydroconversion en slurry. Une partie moins importante peut également être mélangée avec la fraction légère du séparateur HPHT pour traitement ultérieur par hydrotraitement et/ou hydrocraquage.

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.

Au moins une partie de la fraction, et de préférence la totalité de l'extrait contenant des résines très polaires et des asphaltènes est de préférence recyclée en amont de la section d'hydroconversion en slurry.

L'extraction liquide/liquide en deux étapes permet donc grâce aux choix de différents solvants de séparer le raffinat issu de la première étape d'extraction, en une fraction contenant moins d'asphaltènes et donc adaptée à un traitement directe d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage (donc à une optimisation du procédé au niveau rendement en bases carburants) et en une fraction contenant plus d'asphaltènes nécessitant de préférence un recyclage au réacteur en slurry.

Combustion

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 – 0.1 à 1

MPa, préférentiellement de – 0.1 à 0.5 MPa, une température de 200 à 700°C, de préférence de 400 à 550°C. La combustion se fait en présence d'air.

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

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

Le traitement direct de l'extrait de l'extraction liquide/liquide par une méthode d'extraction de métaux tel que décrit ci-dessous sans combustion montre un taux de récupération des métaux insuffisant.

Récupération des métaux

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

Les conditions opératoires, les fluides et/ou méthodes d'extraction utilisés pour les différents métaux sont considérés comme connus de l'homme de l'art et déjà utilisés industriellement, comme par exemple décrit dans Marafi et al., Resources, Conservation and Recycling 53 (2008)1-26, US4432949, US4514369, US4544533,

US4670229 ou US2007/0025899. Les différentes voies d'extraction de métaux connues incluent d'une manière générale la lixiviation par des solutions acides et/ou basiques, par l'ammoniaque ou des sels d'ammoniaque, la biolixiviation par des microorganismes, le traitement thermique à 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, H_2SO_4, HNO_3) ou des acides organiques (acide oxalique, acide lactique, acide citrique, acide glycolique, acide phtalique, acide malonique, acide succinique, acide salicylique, acide tartrique...). Pour la lixiviation basique on utilise en générale l'ammoniaque, des sels d'ammoniaque, de la soude ou le Na_2CO_3. Dans les deux cas, des agents oxydants (H_2O_2, $Fe(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$...) peuvent être présents pour faciliter l'extraction. Une fois les métaux en solution, ils peuvent être isolés par précipitation sélective (à différents pH et/ou avec des agents différents) et/ou par des agents d'extraction (oximes, beta-diketone...).

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

Préparation de solution(s) catalytique(s)

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

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

Description des figures

Les figures suivantes présentent des modes de réalisation avantageux selon l'invention. On décrit essentiellement l'installation et le procédé selon l'invention. On ne reprendra pas les conditions opératoires décrites précédemment.

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

La figure 2 décrit un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières selon l'invention intégrant une extraction liquide/liquide en une seule étape.

La figure 3 décrit un procédé d'hydroconversion de charges lourdes pétrolières selon l'invention intégrant une extraction liquide/liquide en deux étapes.

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

vide **10** riche en métaux est valorisé comme combustible à très forte viscosité ou comme combustible solide après pelletisation, par exemple pour produire de la chaleur et de l'électricité sur site ou à l'extérieur ou encore comme combustible en cimenterie. Les métaux ne sont, a priori, pas récupérés. Le ou les effluents **9** ainsi produit(s) est(seront) habituellement dirigé(s) via la ligne **24** pour une faible part vers l'unité d'hydroconversion en slurry **A** où ils peuvent être directement recyclés dans la zone réactionnelle ou alors il(s) peut(vent) servir à la préparation des précurseurs catalytiques avant injection dans la charge **1** et pour une autre part vers l'unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage **C** via la ligne **25** en mélange avec les effluents **6** et/ou **7** dans des proportions égales ou différentes en fonction de la qualité des produits obtenus.

Dans la figure 2, les étapes (et signes de références) d'hydroconversion, de séparation HPHT, d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et de distillation sous vide sont identiques à la figure 1. Le résidu sous vide **10** soutiré en pied de distillation sous vide **D** est dirigé vers une étape d'extraction de type liquide/liquide **E** pour concentrer de l'effluent **10**. Cette étape d'extraction **E** est réalisée en une étape et se fait à l'aide d'un solvant **11** de type aromatique et/ou naphténo-aromatique et/ou polaire. Le raffinat **12** sortant de l'unité d'extraction, après évaporation du solvant, est de préférence mélangé via la ligne **27** avec la charge hydrocarbure **1** en amont de la section d'hydroconversion en slurry **A,** ou mélangé via la ligne **28** avec l'effluent **6** et/ou **7** en amont de la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage **C**. L'extrait **13** fortement concentré en métaux est dirigé vers une étape de réduction de la phase organique par une combustion à température modérée **F** afin de très fortement concentrer les métaux, sans perte notable par vaporisation et/ou sublimation vers les fumées. L'effluent gazeux issu de la combustion **14** nécessite des étapes de purification (non représenté) afin de réduire l'émission de composés soufrés et azotés dans l'atmosphère. Le produit **15** issu de la combustion **F** est une phase minérale contenant en totalité, ou en quasi-totalité, les éléments métalliques contenus dans l'extrait **13**, sous forme de cendres. Le produit **15** ci-dessous décrit est envoyé vers une étape d'extraction des métaux **G** dans laquelle les métaux sont séparés les uns des autres en une ou plusieurs sous étape(s). L'effluent **16** issu de

l'extraction **G** est composé d'un métal de type molybdène sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **16** est dirigé ensuite vers une étape de préparation **H** d'une solution organique ou aqueuse à base de molybdène **18** identique au catalyseur **4** ou à son précurseur recyclée en partie ou en totalité dans l'étape d'hydroconversion en slurry **A** via la ligne **40**. L'effluent **17** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type nickel sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **17** est ensuite dirigé vers une étape de préparation **I** d'une solution organique ou aqueuse à base de nickel **19** identique au catalyseur **4** ou à son précurseur recyclée en partie ou en totalité dans l'étape d'hydroconversion en slurry **A** via la ligne **41**. L'effluent **20** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type vanadium sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **20** peut être valorisé par exemple comme pentoxyde de vanadium, ou en combinaison avec le fer, pour l'élaboration de ferrovanadium.

Dans la figure 3 les étapes (et signes de références) d'hydroconversion, de séparation HPHT, d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et de distillation sous vide sont identiques à la figure 1. Le résidu sous vide **10** soutiré en pied de distillation sous vide **D** est dirigé vers une étape d'extraction de type liquide-liquide **E1** pour concentrer le résidu sous vide **10**. Selon ce mode de réalisation, l'étape d'extraction se fait en deux étapes **E1** et **E2**. La première étape **E1** est effectuée grâce à un solvant **11** préférentiellement aromatique et/ou naphténo-aromatique et/ou polaire. Le raffinat **12** est envoyé vers la deuxième étape d'extraction liquide-liquide **E2**. L'étape **E2** est effectuée par un solvant **21** de type paraffinique. Le raffinat **22** sortant de la deuxième étape d'extraction, qui ne contient pas d'asphaltènes, peut être alors mélangé via la ligne **30** avec l'effluent **6** et/ou **7** en amont de la section d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage **C** alors que l'extrait **23** contenant des résines très polaires et des asphaltènes est recyclé via la ligne **32** à la section d'hydroconversion en slurry **A**, en mélange avec la charge **1**. L'extrait **13** issu de la première étape d'extraction liquide-liquide **E1** et fortement concentré en métaux est dirigé vers une étape de réduction de la phase organique par une combustion à faible température **F** afin de très fortement concentrer les métaux, sans perte notable par vaporisation et/ou sublimation vers les fumées. L'effluent gazeux **14** issu de la combustion nécessite des étapes de purification afin de réduire l'émission de composés soufrés et azotés dans l'atmosphère (non représenté). Le produit **15** issu

de la combustion **F** est une phase minérale contenant en totalité, ou en quasi-totalité, les éléments métalliques contenus dans l'extrait **13**, sous forme de cendres. Le produit **15** ci-dessous décrit est envoyé vers une étape d'extraction des métaux **G** dans laquelle les métaux sont séparés les uns des autres en une ou plusieurs sous étape (s). L'effluent **16** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type molybdène sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **16** est dirigé ensuite vers une étape de préparation H d'une solution organique ou aqueuse à base de molybdène **18** identique au catalyseur **4** ou à son précurseur recyclée en partie ou en totalité dans l'étape d'hydroconversion en slurry **A** via la ligne **40**. L'effluent **17** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type nickel sous forme de sel ou d'oxyde. Cet effluent **17** est ensuite dirigé vers une étape de préparation **I** d'une solution organique ou aqueuse à base de nickel **19** identique au catalyseur **4** ou à son précurseur recyclée en partie ou en totalité dans l'étape d'hydroconversion en slurry **A** via la ligne **41**. L'effluent **20** issu de l'extraction **G** est composé d'un métal de type vanadium sous forme de sel ou d'oxyde.

Dans le cas préféré d'une hydroconversion en slurry utilisant du catalyseur à base de molybdène et nickel, l'hydroconversion met en œuvre un catalyseur finement dispersé de type nickel et molybdène de concentration respective de 160 ppm pds et de 600 ppm pds sous pression d'hydrogène. En considérant que l'unité industrielle a une capacité de 50 000 barils par jour et un taux d'utilisation de 90 % par an, la quantité de nickel et de molybdène consommée par an est donc de 0.4 et 1.6 kt/an respectivement. En considérant un coût du nickel de 25 k$/t et du molybdène de 60 k$/t, représentatifs des coûts moyens observés sur le marché des métaux sur les 5 dernières années, le coût opératoire est de 100 millions de dollar par an.

Le procédé selon l'invention permet une valorisation d'une grande partie des métaux, nickel et molybdène, présents dans la fraction non convertie de l'effluent issu de l'hydroconversion en slurry. Le taux de récupération en métaux valorisé comme catalyseur pour le procédé d'hydroconversion en slurry est au moins 50 % pds, de préférence au moins 65 % pds, et plus généralement 70 %pds. Ce recyclage de métaux permet donc de réduire le coût opératoire de 100 millions de dollar par an

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

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

REVENDICATIONS

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

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

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

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

c) une étape d'extraction liquide/liquide de ladite fraction résiduelle telle qu'obtenue à l'étape b) et/ou dudit résidu sous vide tel qu'obtenu à l'étape b') à une température comprise entre 50 et 350°C par un solvant aromatique et/ou naphténo-aromatique et/ou polaire permettant d'obtenir un extrait concentré en métaux et un raffinat,

d) une étape de combustion dudit extrait 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 d'hydroconversion.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape d'extraction liquide/liquide est effectuée à une température comprise entre 150° et 350°C.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'extraction liquide/liquide est effectuée avec un ratio solvant/charge de 0.5/1 à 20/1, préférentiellement de 1/1 à 5/1.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le raffinat issu de l'étape d'extraction liquide/liquide est soumis à une deuxième étape d'extraction liquide/liquide à une température comprise entre 50 et 300°C par un solvant paraffinique.

5. Procédé selon la revendication précédente dans lequel la deuxième étape d'extraction liquide/liquide est effectuée avec un ratio solvant/charge de 1/1 à 10/1 préférentiellement de 2/1 à 7/1, et à une température comprise entre 50 et 300°C, de préférence entre 120 et 250°C.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite fraction dite légère issue de l'étape de séparation sans décompression est soumise à au moins une étape d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

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

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de combustion opère à une pression de – 0.1 à 1 MPa, préférentiellement de – 0.1 à 0.5 MPa et à une température de 200 à 700°C, de préférence de 400 à 550°C en présence d'air.

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

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

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge lourde pétrolière est choisie parmi des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des asphaltes de désasphaltage, de dérivés de procédés de conversion du pétrole, des sables bitumineux ou leurs dérivés, des schistes bitumineux ou leurs dérivés, ou des mélanges de telles charges.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'hydroconversion opère à une pression de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa, une pression partielle d'hydrogène de 2 à 35 MPa, de préférence de 10 à 25 MPa, une température comprise entre 300°C et 500°C, de préférence de 420°C à 480°C et un temps de contact de 0.1h à 10 h, de préférence de 0.5h à 5 h.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur en slurry est un catalyseur sulfuré contenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'additif est choisi dans le groupe formé par les oxydes minéraux, les catalyseurs usagés supportés contenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB, les solides carbonés ayant une faible teneur d'hydrogène ou des mélanges de tels additifs, ledit additif présentant une taille de particule inférieure à 1 mm.

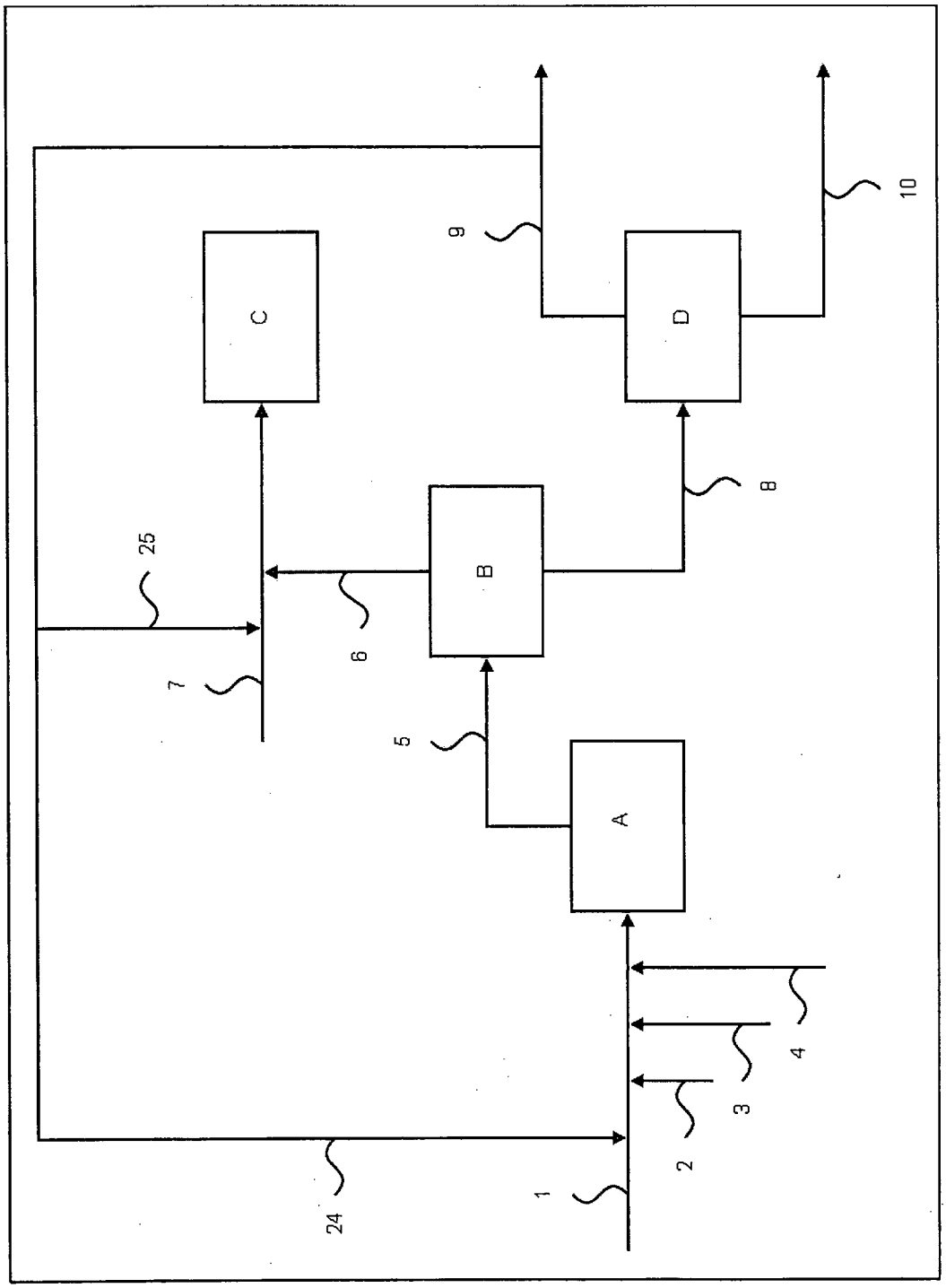


Figure 1

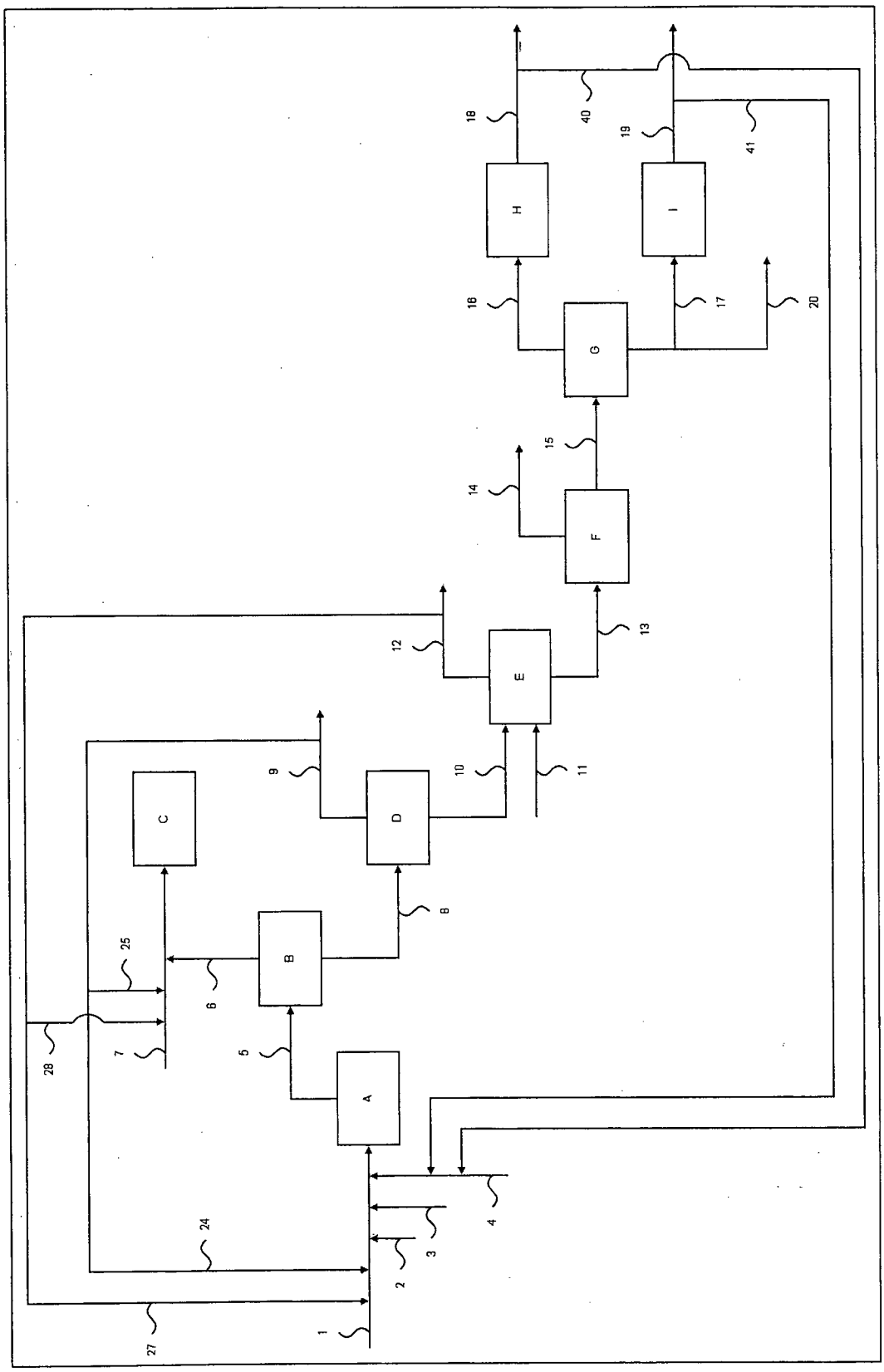

A
B
C
D
E
F
G
H
I
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
24
25
27
28
40
41

Figure 2

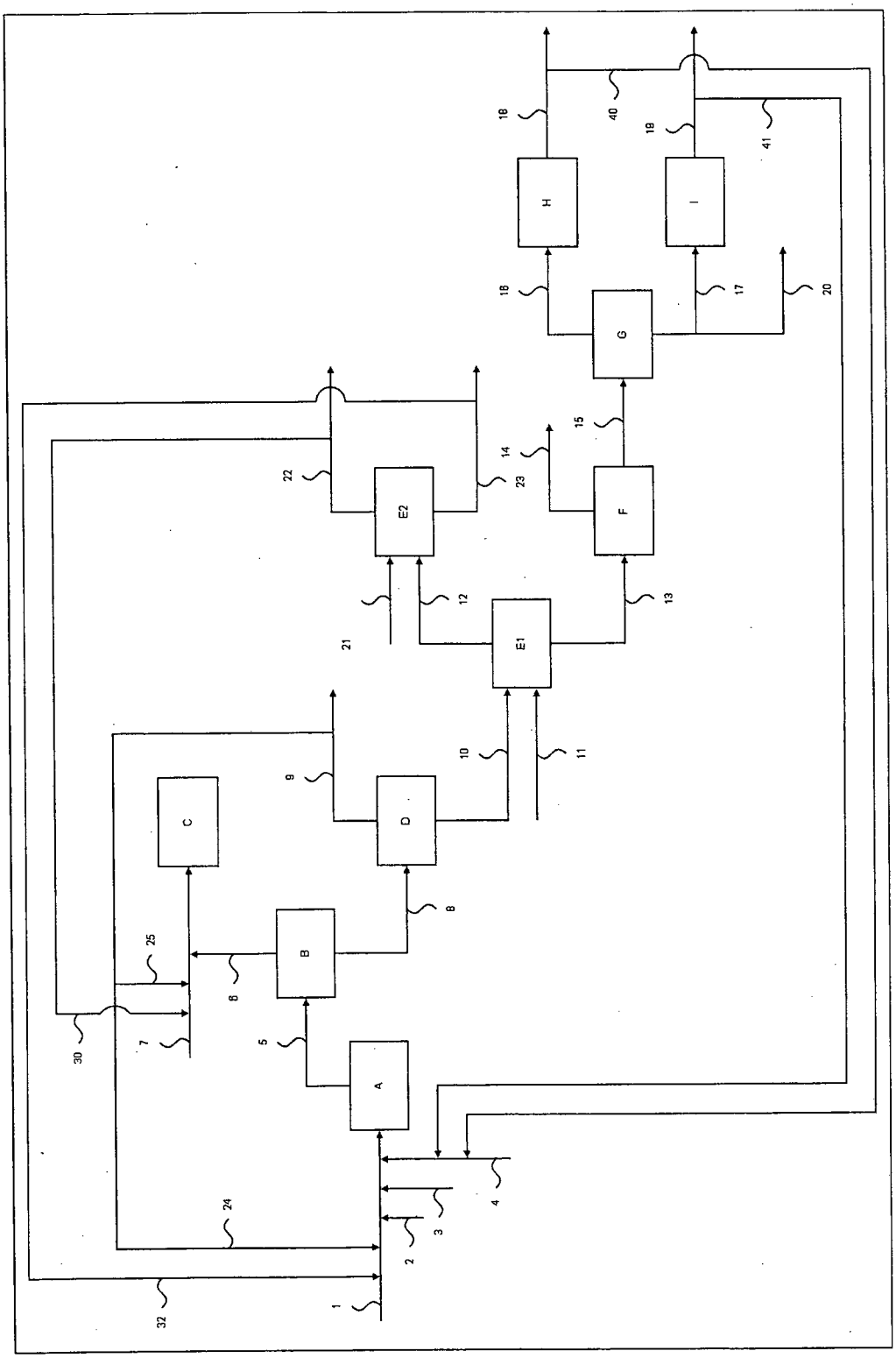

A
B
C
D
E1
E2
F
G
H
I
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
17
18
20
21
22
23
24
25
30
32
40
41

Figure 3