

①⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

②① Numéro de dépôt: **82401336.1**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 10 G 49/02, C 10 G 49/12**

②② Date de dépôt: **16.07.82**

③⑩ Priorité: **11.08.81 FR 8115665**

⑦① Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, 4, Avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **09.03.83**  
**Bulletin 83/10**

⑦② Inventeur: **Giuliani, Pierre, 20, Boulevard du Maréchal Joffre, F-38000 Grenoble (FR)**  
 Inventeur: **Jacquin, Yves, 36, rue des Fontaines, F-92310 Sevres (FR)**  
 Inventeur: **Busson, Christian, 20, Montée de Verdun, F-69160 Tassin La Demi-Lune (FR)**  
 Inventeur: **Josserand, Jean-François, 25 Cour Jean Jaurès, F-38000 Grenoble (FR)**

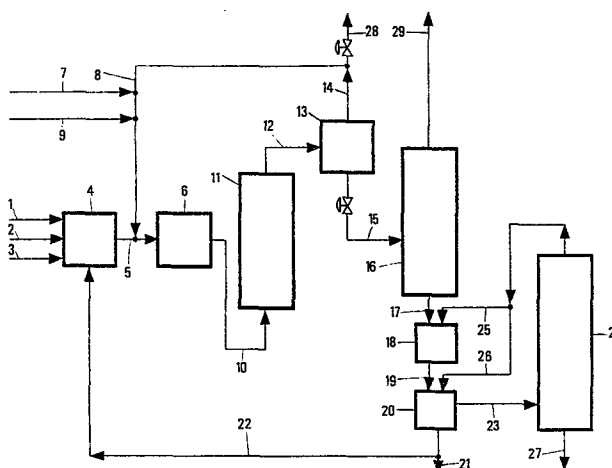
⑧④ Etats contractants désignés: **BE DE GB IT NL**

⑤④ **Procédé d'hydroconversion catalytique d'hydrocarbures lourds en phase liquide et en présence d'un catalyseur dispersé et de particules charbonneuses.**

⑤⑦ Procédé d'hydroconversion catalytique d'hydrocarbures lourds renfermant des impuretés métalliques, soufrées et azotées.

Le catalyseur renferme un élément catalytique usuel, à l'état dissous ou dispersé, ainsi que des particules de suie, riches en métaux, provenant de la combustion des fuels lourds.

On obtient des fractions d'hydrocarbures plus légères et une réduction de la teneur en impuretés de la charge d'hydrocarbures.



PROCEDE D'HYDROCONVERSION CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES LOURDS EN PHASE LIQUIDE ET EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR DISPERSE ET DE PARTICULES CHARBONNEUSES

La présente invention concerne un procédé d'hydroconversion catalytique de charges lourdes hydrocarbonées contenant des asphaltènes et des impuretés métalliques, soufrées et azotées.

- 5 Ce procédé utilise comme système catalytique une combinaison :
- a) d'au moins un composé de métal catalytique en solution ou dispersion, avec
  - b) des suies constituées de particules appelées cénosphères provenant de la combustion de charges lourdes d'hydrocarbures, contenant des
- 10 composés de métaux, notamment des composés de vanadium, nickel et fer. Ces suies représentent un élément catalytique bon marché.

- Le système catalytique de l'invention conduit dans les conditions de l'hydroconversion à la transformation d'une partie des produits
- 15 lourds de la charge en produits à plus bas point d'ébullition et abaisse notablement la teneur en impuretés par hydrodémétallation, hydrodésulfuration et hydrodénitrification ainsi que la valeur du résidu de carbone Conradson.

- 20 Un autre avantage important de la présence des cénosphères est de permettre, en fin de réaction, une filtration aisée des résidus de catalyseur (a) présents dans le produit liquide de la réaction.

Un procédé d'hydroconversion de charges d'huiles lourdes hydrocarbonées utilisant comme catalyseur dispersé la combinaison de :

- a) un composé<sup>solide</sup>/de métal catalytique formé in situ à partir d'un composé de ce métal soluble dans la charge d'huile lourde, avec
- 5 b) des particules charbonneuses ou des fines en dérivant, provenant de la gazéification de coke,
- est décrit dans le brevet US 4 178 227.

10 Dans ce brevet, les fines entraînées par le gaz, lors de la gazéification, ont une taille moyenne inférieure à 10 microns. Elles renferment les métaux provenant de l'huile, c'est-à-dire usuellement du vanadium, du fer et du nickel, et, en plus, le constituant métallique du composé de métal catalytique, soluble dans l'huile, qui avait été ajouté.

15 Le brevet U.S.4204 943 décrit un procédé d'hydroconversion catalytique dont le catalyseur est constitué de particules charbonneuses ou fines en dérivant dont le diamètre est inférieur à 10 microns. Ces particules et ces fines proviennent de la gazéification de coke.

20 Le brevet U.S. 4 227 995 décrit un procédé d'hydrodémétallation catalytique dont le catalyseur est constitué de particules de coke calciné ou de "green coke" ayant une porosité inférieure à 0,3 cm<sup>3</sup>/g et une surface spécifique plus petite que 5 m<sup>2</sup>/g, 50 à 80% des pores ayant des diamètres supérieurs à 10 000 Angströms (1 µm).

25 Le brevet US 4,299,685 décrit un procédé d'hydrocracking d'huile lourde dont le catalyseur est constitué par des cendres volantes ; les cendres volantes sont des particules à forte teneur en minéraux et faible teneur en carbone ; au microscope électronique, elles présentent un aspect lisse. Leur porosité est faible, de l'ordre de

30 0,3 à 0,4 cm<sup>3</sup>/g.

On a découvert que l'utilisation de particules carbonées au moins

en partie sensiblement sphériques, dites cénosphères, provenant de la combustion des fuels lourds industriels, en combinaison avec un composé métallique dissous ou finement divisé dans la charge, constituent un catalyseur efficace d'hydroconversion de charges lourdes hydrocarbonées: avec de très bons rendements en conversion des produits lourds en produits plus légers, en hydrodémétallation, en hydrodésulfuration et en hydrodénitrification.

Les caractéristiques propres de ces cénosphères en font un matériau très efficace et bon marché pour véhiculer les matières insolubles et les métaux formés au cours de l'hydroconversion. Leur teneur en métaux (Fe, Ni, V) importante (environ 1 à 10% en poids, au total, de ces 3 métaux) leur confère également une activité catalytique de cracking, d'hydrogénation et de démétallation. Enfin leur forme grossièrement sphérique et leur taille relativement importante assurent leur élimination facile par filtration sans colmatage des filtres.

Des cénosphères représentatives renferment, en poids, de 0,1 à 2% de vanadium (de préférence 0,4 à 2%), de 0,1 à 5% de fer (de préférence 0,4 à 2%) et de 0,2 à 1% de nickel (de préférence 0,5 à 1%), ces valeurs n'étant pas limitatives.

Elles renferment également du carbone, par exemple 60 à 90% en poids, et du soufre, par exemple 2 à 10% en poids, ainsi que des éléments courants tels que Na et Ca.

La surface spécifique des cénosphères peut être très variable, le plus souvent entre 2 et 130 m<sup>2</sup>/g, de préférence 2 à 20 m<sup>2</sup>/g.

Les cénosphères, examinées au microscope électronique, présentent une structure poreuse, analogue à celle de la ponce ou d'une éponge.

La figure 1 est un agrandissement de 400 fois d'un groupe de cénosphères.

La figure 2 est un agrandissement de 1000 fois d'un groupe de cénosphères.

On admet généralement que les cénosphères résultent d'un craquage des gouttelettes de fuel. Elles se distinguent donc des particules élémentaires de suie dont la taille est de seulement quelques centaines d'Angströms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  mètres), bien que ces particules puissent s'agglomérer sous forme de chaînes beaucoup plus longues.

Le diamètre moyen des cénosphères est habituellement supérieur à  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , par exemple entre 10 et  $200 \text{ }\mu\text{m}$  ou entre 20 et  $200 \text{ }\mu\text{m}$ , plus particulièrement entre 20 et  $60 \text{ }\mu\text{m}$ .

10

Leur densité de grain est habituellement de 0,3 à 0,8 g/cm<sup>3</sup>, de préférence de 0,4 à 0,6 g/cm<sup>3</sup>, et leur densité structurale habituellement de 1,2 à 2,5 g/cm<sup>3</sup>, de préférence 1,3 à 2,1 g/cm<sup>3</sup>.

15 Leur volume poreux total est habituellement de 0,8 à 2,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence 1,2 à 1,7 cm<sup>3</sup>/g.

Certaines cénosphères initialement sphériques peuvent avoir été brisées et l'invention couvre aussi l'utilisation des débris de cénosphères.

20

On appelle hydroconversion un procédé dans lequel une partie des constituants lourds de la charge est transformée sous pression d'hydrogène, à haute température, en produits à point d'ébullition plus bas.

25 Suivant l'invention, on valorise les charges lourdes hydrocarbonées suivant un procédé d'hydroconversion qui comprend :

1) l'addition à la charge d'hydrocarbures de :

30 a/ au moins un composé de métal catalytique, de préférence sous forme d'une solution dans un solvant, par exemple dans l'eau ou dans un solvant d'hydrocarbure, le métal du composé appartenant à l'un au moins des groupes V B, VI B, VII B et VIII, et

b/ des cénosphères,

2) le maintien du mélange résultant dans des conditions d'hydroconversion, et

5

3) le fractionnement des produits obtenus.

Le procédé, objet de cette invention, est applicable aux charges lourdes hydrocarbonées contenant des asphaltènes et des impuretés métalliques, soufrées et azotées. Ces charges lourdes comprennent :

- les pétroles bruts et les fractions dérivées de ces pétroles bruts,
- les fractions lourdes tirées du pétrole, telles que les résidus de distillation atmosphérique ou sous-vide,
- 15 - les asphaltes provenant des unités de désasphaltage,
- les goudrons, bitumes, produits venant des sables et schistes bitumineux,
- les fractions liquides riches en asphaltènes provenant de la liquéfaction du charbon.

20

Ce procédé est particulièrement bien adapté pour les charges hydrocarbonées les plus lourdes ayant un résidu en carbone Conradson pouvant aller jusqu'à 50% en poids. Ces charges ont également des teneurs pondérales très élevées en asphaltènes (par exemple jusqu'à 40%), en soufre (par exemple jusqu'à 8%) et en métaux (par exemple jusqu'à 3000 ppm).

25

Le composé de métal catalytique, utilisé dans l'invention est un composé métallique finement divisé provenant de préférence d'un composé métallique soluble dans la charge ou d'une solution aqueuse d'un sel métallique que l'on disperse dans la charge ou, intermédiairement, dans un solvant hydrocarboné.

30

Le composé métallique soluble dans la charge peut être choisi parmi :

- 35 - les composés métalliques inorganiques tels que les halogénures, les oxyhalogénures, les polyhétéroacides, par exemple : acide phosphomo-

- lybdique, bleus de molybdène, acide alkyldithiophosphorique,
- les sels métalliques d'un acide organique, aliphatique, naphténi-  
ou aromatique, d'un acide sulfonique, d'un acide sulfinique, d'un  
acide xanthique, d'un mercaptan, d'un phénol ou d'un composé aroma-  
tique polyhydroxylé.
  - les chélates métalliques, tels que les complexes  $\beta$ -cétoniques, les  
penta et hexacarbonyls, les complexes avec l'éthylènediamine, l'aci-  
de éthylènediaminetetracétique, les phtalocyanines,
  - les sels métalliques des amines organiques et des sels d'ammonium  
quaternaire.

Le constituant métallique de ces composés solubles et convertibles en  
un catalyseur solide dispersé, appartient aux groupes V B, VI B, VII B  
et ou VIII suivant la table publiée par E.H. Sargent en 1962. Les mé-  
taux préférés sont le molybdène, le vanadium, le chrome, le tungstène,  
le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt. Les composés préférés sont  
le naphtéenate de molybdène et le bleu de molybdène.

La quantité du composé métallique soluble ajouté à la charge est com-  
prise par exemple entre 10 et 1000 ppm, de préférence entre 50 et 500  
ppm comptées en poids de métal par rapport à la charge.

Le composé métallique peut être ajouté soit seul, soit mélangé avec un  
ou plusieurs composés de métaux différents.

25

Le composé métallique, dissous dans une solution aqueuse éventuellement  
pré-émulsifiée avec un hydrocarbure, peut être par exemple :

l'heptamolybdate d'ammonium ou d'un métal alcalin, le nitrate de cobalt,  
le nitrate de nickel, le sulfate ferreux ou le tungstate de sodium.

30

Le composé préféré est l'heptamolybdate d'ammonium soit seul, soit en  
mélange avec un autre composé métallique soluble dans l'eau.

La quantité de composé métallique dissous dans la solution aqueuse émulsifiée  
est comprise entre 10 et 1000 ppm, de préférence entre 50 et 500  
ppm comptées en poids de métal.

Les cénosphères proviennent le plus souvent des installations de dépoussiérage des fumées dans les grandes centrales thermiques brûlant des fuels lourds industriels, en particulier des fuels lourds n° 2.

- 5 Ces cénosphères sont mélangées avec la charge dans la proportion de 0,1 à 5% en poids par rapport à celle-ci.

La charge contenant les cénosphères, le composé métallique soluble ou le sel métallique apporté par une solution ou une émulsion aqueuse  
10 peut être soumise ou non à un prétraitement.

Ce prétraitement a pour but de transformer le composé métallique ou le sel métallique en un catalyseur solide finement dispersé comprenant de 10 à 1000 ppm, de préférence de 50 à 300 ppm en poids de matière active  
15 comptée en métal élémentaire, basé sur le poids de charge. Le prétraitement se fait en présence d'hydrogène sulfuré seul ou en mélange avec de l'hydrogène à une température entre 200 et 450°C et sous une pression comprise entre 25 et 250 bars. Au cours de ce prétraitement une  
20 partie ou la totalité des métaux contenus dans les cénosphères est transformée également en sulfures métalliques.

Quand il n'y a pas de prétraitement, la charge mélangée avec les constituants du système catalytique est envoyée au réacteur d'hydroconversion où le composé métallique ou le sel métallique et les métaux conte-  
25 nus dans les cénosphères sont transformés en sulfures métalliques sous l'action du soufre de la charge et/ou des composés du soufre formés au cours de la réaction, notamment  $H_2S$ .

La figure 3 décrit un mode de réalisation du procédé donné à titre  
30 d'exemple.

La charge fraîche, le composé métallique soluble ou l'émulsion d'une solution aqueuse d'un sel métallique dans un hydrocarbure sont intro-  
35 duits respectivement par les conduites 1, 2 et 3 dans un bac de mélange 4.



Ce mélange est pompé, conduite 5, dans un réacteur de prétraitement 6, où il est mis en contact avec de l'hydrogène contenant de 2 à 10% d'hydrogène sulfuré. L'hydrogène est un mélange d'hydrogène frais (conduite 7) et d'hydrogène de recyclage (conduite 8). L'hydrogène sulfuré est  
5 apporté soit par recyclage (conduite 8), soit par un apport frais (conduite 9). Pour ce prétraitement, la température est comprise entre 200 et 450°C, de préférence 350/450°C, la pression entre 25 et 250 bars, de préférence 100/200 bars, le temps de réaction entre 5 minutes et 4 heures, de préférence 10 minutes à 2 heures.

10

Le produit prétraité est introduit (conduite 10) dans le réacteur d'hydroconversion 11. La température de ce réacteur est comprise entre 380 et 480°C, de préférence 420 à 460°C, la pression partielle d'hydrogène entre 25 et 250 bars, de préférence entre 100 et 200 bars, le  
15 débit d'hydrogène entre 1000 et 5000 litres TPN/litre de charge, de préférence entre 1000 et 2000 l/l et la vitesse spatiale (VVH) définie par le volume de charge par heure et par volume de réacteur entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,25 et 5.

20 L'effluent qui sort du réacteur d'hydroconversion par la conduite 12, comprend des gaz et un liquide ayant en suspension des solides. Il est introduit dans un séparateur haute pression 13. De ce séparateur part un gaz (conduite 14) qui contient de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures légers. Une partie de ce gaz est recyclée,  
25 après traitement pour éliminer le sulfure d'hydrogène, vers le réacteur de prétraitement ou le réacteur d'hydroconversion s'il n'y a pas de prétraitement. L'autre partie est éliminée (28) pour maintenir les pressions partielles d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré au niveau fixé.

30 Par la conduite 15 est soutiré, à travers une vanne de détente, un produit liquide avec en suspension des solides.

Pour traiter ce mélange, il est possible d'utiliser différents traitements, faisant appel à des technologies connues. Ceux-ci diffèrent  
35 suivant les caractéristiques de la charge, la sévérité de l'hydroconversion, l'utilisation des produits finis, par exemple.

A titre indicatif, est donné un mode de traitement représenté dans la figure ci-jointe.

Le produit liquide, issu du séparateur 13 par la conduite 15, passe  
5 dans un séparateur basse pression (non représenté) où une purge d'eau peut être faite. Il est ensuite introduit (conduite 15) dans une unité de fractionnement 16, d'où l'on retire une ou plusieurs fractions (17 et 29).

Cette unité de fractionnement peut être un simple vaporisateur sous  
10 vide ou une colonne de distillation sous vide. Le réglage de la séparation entre distillat et résidu est fait pour obtenir un résidu coulable et pompable dans des conditions industrielles.

Le résidu soutiré par la conduite 17 est mélangé dans le bac 18 avec un  
15 solvant aromatique de point d'ébullition compris entre 100 et 220°C, introduit par la conduite 25. Ce solvant diminue la viscosité et permet l'obtention d'une phase qui est traitée dans une unité de séparation 20, réunie à 18 par la conduite 19. Dans cette unité de séparation on sépare les solides par filtration ou centrifugation ou décantation.

20

Les solides filtrés ou centrifugés sont lavés par le même solvant aromatique (conduite 26), dans l'unité de séparation 20, pour éliminer les produits huileux qui enrobent les sulfures des métaux catalytiques, les sulfures des métaux contenus dans la charge, les cénosphères plus ou  
25 moins chargées en métaux et en sulfures métalliques et les insolubles dans le solvant aromatique.

Une fraction de ces solides est éliminée par la conduite 21. Ils peuvent être brûlés, gazéifiés ou traités en vue de récupérer les métaux. L'autre fraction est recyclée vers le réacteur d'hydroconversion (conduite  
30 22), cela par l'intermédiaire du bac de mélange 4, le solvant aromatique résiduel pouvant être soit gardé, soit éliminé.

La phase liquide provenant de l'unité de séparation 20, mélangée au solvant de lavage, entre par la conduite 23 dans une unité de distillation  
35 24.

En tête de cette unité est soutiré le solvant aromatique qui est réinjecté dans le mélangeur 18 par la conduite 25, et dans l'unité de séparation 20, par la conduite 26, pour le lavage des solides filtrés ou centrifugés. A la base de la colonne de distillation 24, sort le résidu du hydrotraité (conduite 27), en grande partie débarrassé de métaux, de soufre, d'azote et d'asphaltènes. Ce résidu est soit brûlé, soit gazéifié, soit dilué pour faire un fuel lourd n° 2.

Il convient de noter qu'avec le recyclage d'une partie des produits solides provenant de l'unité de séparation 20, il est possible soit de diminuer, soit même de suspendre par intermittence, l'introduction avec la charge de composé métallique frais. La quantité de ce composé métallique frais sera choisie en fonction du niveau d'activité désiré.

#### 15 EXEMPLE -

##### PROCEDURE EXPERIMENTALE

#### 20 a) - Essai en discontinu :

On utilise un autoclave de 250 ml en acier inoxydable. Le contact gaz-liquide est assuré par une agitation par secousses.

Un essai est fait avec 30 g de charge. L'autoclave, après le chargement du composé soluble de molybdène, des cénosphères et de la charge, est fermé et pesé à pression atmosphérique, balayé à l'hydrogène et soumis à une pression d'hydrogène de 100 bars pendant une heure pour vérifier l'étanchéité.

30 L'autoclave, rempli d'hydrogène / 100 bars à température ambiante est porté à la température de l'essai, en 3/4 heure à 1 heure suivant la température. Le temps de réaction correspond au palier de température. Le refroidissement est fait à l'air libre.

En cas de prétraitement, on remplit l'autoclave d'abord avec du sulfure d'hydrogène sous 10 bars, puis on complète jusqu'à 100 bars par de l'hydrogène. On chauffe jusqu'à 380°C, laisse 1 heure, refroidit à température ambiante, détend, balaye par de l'hydrogène puis on reprend  
5 l'essai comme indiqué plus haut.

Après refroidissement l'autoclave est depressurisé. Les gaz sont lavés à la soude, mesurés dans un compteur et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

10

Le milieu réactionnel est dilué par du toluène et filtré. Les solides sont lavés par du toluène chaud. Les deux solutions toluéniques, de filtration et de lavage, sont évaporées à 100°C sous 0,025 bar. Les hydrocarbures entraînés avec le toluène sont analysés. Le résidu d'éva-  
15 poration constitue le produit hydro-converti.

Le bilan pondéral doit être supérieur à 95% pour qu'un essai soit jugé valable.

20 b) - Essai en continu :

La charge contenant le composé métallique soluble et les cénosphères est mélangée en ligne avec de l'hydrogène contenant de 3 à 7% d'hydrogène sulfuré, puis est portée à la température de réaction à travers un four, constitué de cinq éléments chauffants. Elle entre ensuite  
25 au bas d'un réacteur, consistant en un tube vertical. L'effluent du réacteur est refroidi jusqu'à 150°C et passe dans un séparateur haute pression. Le gaz venant de ce séparateur est recyclé après avoir été lavé à l'eau. Une purge permet de régler les pressions partielles d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. Le produit hydroconverti est soutiré à  
30 la base du séparateur haute pression.

Deux charges ont été utilisées dans les exemples (tableau I) ; ce sont un résidu sous vide Safanya et un asphalte, provenant d'une unité de désasphaltage au pentane du même résidu sous vide ; cet asphalte est dilué avec 35% en volume de gas-oil.

5

TABLEAU I

		Résidu sous vide Safanya	Asphalte dilué Safanya
10	$d_{4}^{20}$	1,030	1,063
	Viscosité à 100°C en cSt (mm <sup>2</sup> /s)	3075	718
	S % en poids	5,17	5,55
	Ni ppm en poids	42	75
	V ppm en poids	132	270
15	Asphaltènes (n C <sub>7</sub> ) % en poids	11,7	19,1
	Carbone Conradson % en poids	22,2	26,1

Les cénosphères présentait les caractéristiques suivantes :

20	densité de grain	0,56 g/cm <sup>3</sup>
	densité structurale	2,04 g/cm <sup>3</sup>
	diamètre moyen	43,9 $\mu$ m
	volume poreux total	129,6 cm <sup>3</sup> /100 g
	surface spécifique	6,5 m <sup>2</sup> /g
25	carbone % poids	81,45
	hydrogène "	0,49
	vanadium "	1,55
	nickel "	0,61
	fer "	1,23
30	soufre "	7,22

Exemple 1 -

On opère en discontinu avec 30 g d'asphalte Safanya dilué avec 35% en volume de gas-oil à 420°C pendant deux heures ; pression initiale d'hydrogène : 100 bars ; pas de prétraitement. On effectue différents essais : essai sans catalyseur, essai avec cénosphères seules, essai avec naphténate de molybdène seul, essai avec naphténate de molybdène plus des cénosphères.

10 Le tableau II rassemble les résultats fournis par ces essais.

TABLEAU II

N° de l'Essai		278	301	291	292	304
15	Naphténate de molybdène ppm de Mo (en poids)	0	0	500	500	200
	Cénosphères, poids en g.	0	0,3	0	0,3	0,3
	Conversion des asphaltènes <sup>(1)</sup> (n C <sub>7</sub> ) %	27	47	45	48	48
	Hydrodésulfuration %	7	17	40	42	40
20	Hydrodémétallation (V + Ni) %	10	80	86	99	94
	Insoluble dans le toluène % poids par rapport à la charge	12	10	0,1	(2) 0,2	(2) 0,2
25	C <sub>3</sub> /C <sub>3</sub> en volume <sup>(3)</sup>	0,1	0,08	0,01	0,01	0,02

(1) Suivant norme AFNOR

(2) Poids des cénosphères inclus

30 (3) Rapport propylène/propane, indicatif du pouvoir hydrogènant du catalyseur.

L'addition de cénosphères au naphtéate de molybdène améliore donc, d'une façon très sensible, la démétallation sans augmenter sensiblement la quantité d'insoluble.

- 5 Les cénosphères seules, essai 301, par rapport à l'essai 278, seulement thermique, présentent déjà une activité hydrogénante et désulfurante, ainsi que le montrent le rapport  $C'_3/C_3$  et le pourcentage d'hydrodésulfuration.

10 Les cénosphères permettent la fixation du vanadium, du nickel et du molybdène.

On ne retrouve pas de molybdène dans le produit hydroconverti liquide.

#### Exemple 2 -

- 15 Les essais indiqués dans cet exemple sont faits dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. On utilise, comme composé soluble du molybdène, un bleu de molybdène en solution à 5,8% dans un alcool  $C_7 - C_9$ .
- 20 Le tableau III rassemble les résultats de ces essais.

TABLEAU III

N° de l'Essai		278	301	282	284	283
25	Bleu de molybdène, ppm Mo (en poids)	0	0	500	500	200
	Cénosphères, poids en g.	0	0,30	0	0,30	0,30
	Conversion des asphaltènes <sup>(1)</sup> %	27	47	45	45	42
	Hydrodésulfuration %	7	17	39	43	40
	Hydrodémétallation %	10		81	95	94
30	Insoluble dans le toluène				(2)	
	% poids par rapport à la charge	12	10	0,1	0,20	0,25
	$C'_3/C_3$	0,1	0,08	0,01	0,01	0,03

- (1) Asphaltène  $nC_7$  suivant norme AFNOR  
 (2) Poids des cénosphères inclus.

5 Ces essais confirment les résultats obtenus avec le naphhténate de molybdène, à savoir la présence de cénosphères augmente l'activité d'hydrométallation et réduit le poids d'insoluble.

Exemple 3 -

- 10 On opère comme dans l'exemple 1, mais on ajoute à la charge d'hydrocarbures, en plus du naphhténate de cobalt et des cénosphères, 0,5% en poids, par rapport à la charge, de cénosphères récupérées au terme de l'exemple 1 et lavées au toluène chaud. L'addition de ces cénosphères  
 15 récupérées permet, ainsi que le montre le tableau IV, de réduire l'apport de naphhténate de molybdène frais à 100 ppm, sans modification significative des résultats.

TABLEAU IV

20	N° de l'Essai	292	304	305
	Charge poids en g.	30	30	30
	Naphténate de Mo (ppm Mo en poids)	500	200	100
	Cénosphères poids en g.	0,30	0,30	0,30
	Insoluble recyclé g.	0	0	0,15
25	Conversion des asphaltènes ( $nC_7$ )	48	48	46
	Hydrodésulfuration %	42	40	39
	Hydrodémétallation %	99	94	93
	Poids insoluble dans le toluène g	0,2	0,2	0,3
	$C'_3/C_3$ en poids	0,01	0,02	0,02



Exemple 4 -

On opère selon la méthode en continu décrite plus haut avec le résidu sous vide Safanya.

5

La charge est mélangée avec du naphténate de molybdène (500 ppm en poids de molybdène) et 1% en poids de cénosphères, identiques à celles utilisées dans l'exemple 1. Elle est introduite dans le four de préchauffage à raison de 1 litre/h, où elle est portée à 430°C., température à laquelle elle entre dans la chambre de réaction.

10

La pression totale est de 150 bars. L'hydrogène recyclé est introduit en ligne juste avant le préchauffeur, avec un rapport  $H_2$ /Hydrocarbure égal à 1000 litres par litre, l'hydrogène étant considéré à température et pression normale. L'hydrogène contient de 2 à 3% d'hydrogène sulfuré. La vitesse spatiale, volume de charge par heure et par volume de réacteur, est égale à 1,2 ce qui correspond à un temps de séjour dans le réacteur de 54 minutes.

15

Le tableau V montre les résultats obtenus après 100 heures de fonctionnement dans les conditions précédentes.

20

TABLEAU V

25

30

35

Température préchauffeur sortie °C	430
Température réacteur entrée °C	430
Pression bars	150
$H_2$ /HC litres TPN/litre	1 000
v/v/h	1,2
Catalyseur Mo ppm en poids	500
Cénosphères % poids	1
Conversion des asphaltères %	41
Hydrocéméallation %	90
Hydrodésulfuration %	35
Poids insoluble dans le toluène %	0,9

EXEMPLE 5

On opère selon la méthode en continu décrite plus haut avec un asphalte Safanya dilué avec 50 % de "light cycle oil". Le mélange résultant

5 a les caractéristiques suivantes :

	$d_4^{20}$	1,056
	viscosité à 50° C en cSt (mm <sup>2</sup> /s)	1 760
	S % poids	5,47
10	Nickel ppm en poids	62
	Vanadium, ppm en poids	190
	Asphaltène (n C <sub>7</sub> ) % poids	15,2
	Carbone Conradson % poids	23

15 Deux essais sont faits dans des conditions opératoires rigoureusement identiques, indiquées dans le tableau VI.

Dans le premier essai (111), on utilise le naphtédate de molybdène seul, dans le deuxième essai (112) on additionne au naphtédate de  
20 molybdène, 2 % en poids, par rapport à la charge, de céosphères.

Pour chaque essai, un bilan sur 24 heures a été réalisé à 405° C, 417° C, 430° C. Sur les produits hydroconvertis soutirés à la base du séparateur haute pression des essais de filtration ont été faits  
25 dans les conditions suivantes :

	filtre Millipore sous pression	
	pression d'azote	4 bars
	surface filtrante	11,3 cm <sup>2</sup>
30	diamètre des pores de filtre	0,2 $\mu$ m
	quantité filtrée	60 g
	température de filtration	20-22° C

Le tableau VI fournit les vitesses de filtration pour ces différents  
35 produits ainsi que leur viscosité à 50° C.

Il apparait très nettement que pour des conditions de filtration identiques et pour des viscosités presque semblables, la présence des cénosphères, décrites ci-dessus, favorise la filtration et donc la séparation du catalyseur en vue éventuellement d'un recyclage. Tout  
5 se passe comme si ces particules charbonneuses agissaient comme un adjuvant de filtration.

A titre de comparaison, on a donné les durées de filtration observées avec d'autres adjuvants de filtration. Seule la Célite (marque déposée)  
10 donne des résultats équivalents ; l'avantage des cénosphères, après utilisation, est de pouvoir être brûlées.

TABLEAU VI

N° de l'essai	111	112
pression bars	200	200
H <sub>2</sub> /HC litres TPN	1 000	1 000
Catalyseur Mo ppm (poids)	500	500
Cénosphères % poids	0	2
V.V.H.	0,4	0,4
Température ° C réacteur	405	405
Conversion 500° C <sup>+</sup> en 500° C <sup>-</sup> % poids (1)	417	417
Viscosité à 50° C produit sortant du séparateur haute pression en centistokes (2) mm <sup>2</sup> /s	52	57
Durée de la filtration en heures	14	11
	impossible (3)	6
	430	430
	69	73
	7,5	6,9
	2,45 (4)	0,25

- (1) mesurée par chromatographie (4) A titre de comparaison, quand on ajoute des cénosphères lors de la filtration, la durée de filtration est de 0,5 heure. Elle est de 4 heures avec des cendres volantes, 2,5 h avec de l'alumine de granulométrie 20-55  $\mu\text{m}$ , 4 h avec du charbon de Freyming (20 % de refus au tamis de 80  $\mu\text{m}$ ) et 0,5 h avec de la Célite (marque déposée) (20% de refus au tamis de 150 mesh = 80  $\mu\text{m}$ ).
- (2) température séparateur 250° C
- (3) impossible à température 20-22° C

REVENDECATIONS

1. - Procédé de conversion d'une charge lourde d'hydrocarbures contenant des asphaltènes et des impuretés métalliques, soufrées et azotées, dans le but d'obtenir des produits à plus bas point d'ébullition et à plus faible teneur en impuretés, dans lequel on fait passer un mélange de ladite charge avec de l'hydrogène au contact d'un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur renferme au moins deux éléments essentiels :
- 5
- a) des suies, du type cénosphères, provenant de la combustion de charges liquides lourdes d'hydrocarbures et renfermant au moins un métal du groupe comprenant le fer, le nickel et le vanadium, et
- 10
- b) au moins un composé de métal catalytique distinct de l'élément a), choisi parmi les composés de métaux des groupes V B, VI B, VII B et VIII.
- 15
2. - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élément b) est introduit dans la charge d'hydrocarbures sous forme de solution dans un solvant hydrocarbure, de solution dans un solvant non-hydrocarbure ou d'émulsion de solution aqueuse dans un solvant hydrocarbure.
- 20
3. - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les suies du type cénosphères ont un diamètre moyen de 10 à 200  $\mu\text{m}$  et renferment de 60 à 90 % en poids de carbone et de 1 à 10 % en poids de métaux du groupe fer, nickel, vanadium.
- 25
4. - Procédé selon la revendication 3, dans lequel les suies du type cénosphères renferment, en poids, 0,1 à 2 % de vanadium, 0,1 à 5 % de fer et 0,2 à 1 % de nickel.
- 30
5. - Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 4, dans lequel les cénosphères ont une surface spécifique de 1 à 130  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volume poreux total de 0,8 à 2,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , une densité de grain de 0,3 à 0,8  $\text{g}/\text{cm}^3$  et une densité structurelle de 1,2 à 2,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les cénosphères ont une surface spécifique de 2 à 20 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux total de 1,2 à 1,7 cm<sup>3</sup>/g, une densité de grain de 0,4 à 0,6 g/cm<sup>3</sup> et une densité structurelle de 1,3 à 2,1 g/cm<sup>3</sup>.

5

7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la quantité de cénosphères est de 0,1 à 5 % du poids de la charge d'hydrocarbures et celle de l'élément b) de 10 à 1000 ppm en poids par rapport à ladite charge.

10

8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la charge d'hydrocarbures, après incorporation des deux éléments du catalyseur, est traitée par le sulfure d'hydrogène, avant d'être soumise au procédé de conversion.

15

9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le métal du composé (b) est choisi dans le groupe consistant en molybdène, vanadium, chrome, tungstène, manganèse, fer, nickel et cobalt.

PL.I.2

FIG.1

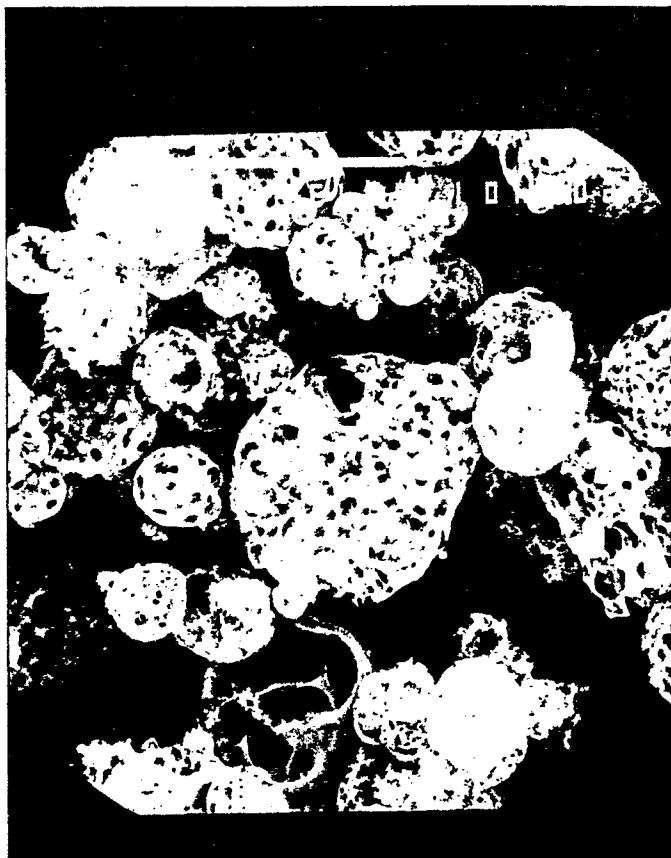
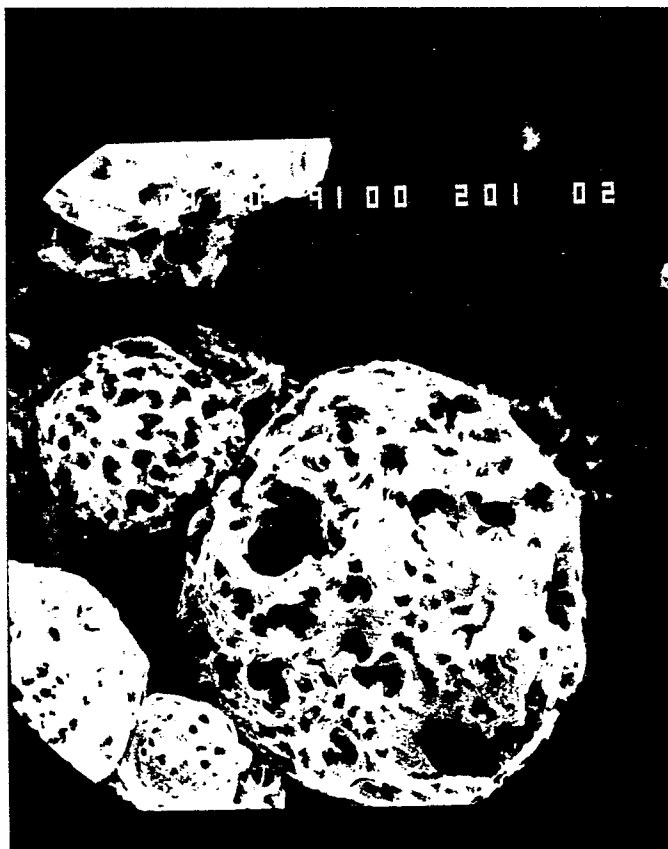
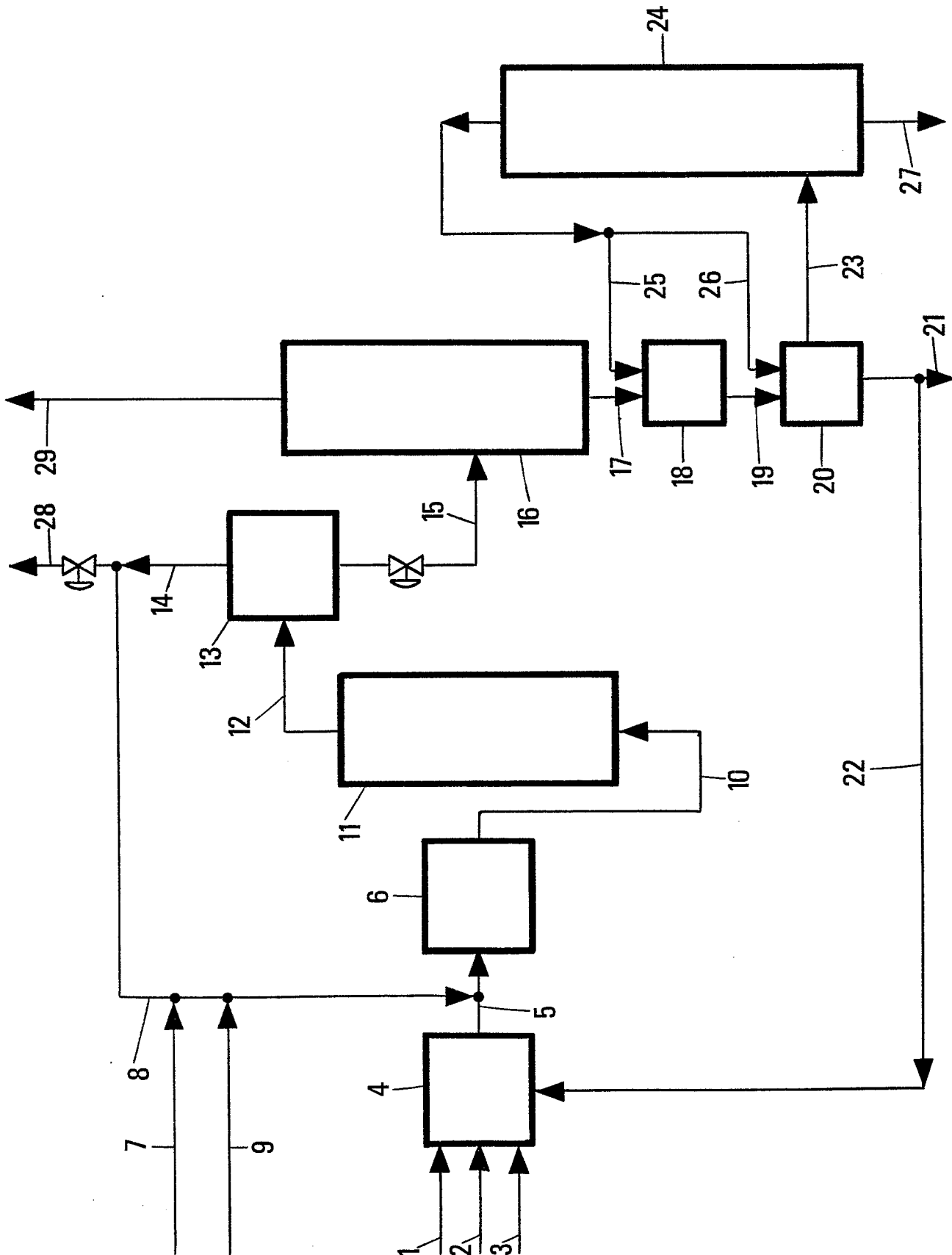


FIG.2









Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0073690  
Numéro de la demande

EP 82 40 1336

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
D, A	--- US-A-4 178 227 (METRAILER)  *Revendications*		C 10 G 49/02 C 10 G 49/12
D, A	--- US-A-4 204 943 (METRAILER)  *Revendications 1,5,6,7,9-12*		
A	--- FR-A-2 443 492 (LUMMUS)  *Revendications 1,2,5,6,7; exemples 1,2*		
A	--- FR-A-2 156 777 (U.O.P)  *Revendication 1; figure*		
A	--- US-A-3 923 635 (SCHULMAN)  *Revendications 1-25; figure 1*		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. <sup>3</sup> )  C 10 G B 01 J
A	--- US-A-4 226 742 (BEARDEN et al.)  *revendications 1-5*		
-----			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17-12-1982	Examineur MICHIELS P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			