

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 2 août 1989.

30) Priorité :

43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP1 « Brevets » n° 6 du 8 février 1991.

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. — FR.

72) Inventeur(s) : André Buisson ; Jean-Paul Euzen ; Frédéric Morel.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) Procédé de traitement de fractions pétrolières contenant des métaux, en présence de particules solides, comprenant une étape de séparation magnétohydrostatique de ces particules et le recyclage d'une partie d'entre elles.

57) Procédé de traitement d'une coupe d'hydrocarbures renfermant des métaux comprenant les étapes suivantes :  $\alpha$ ) on traite ladite coupe d'hydrocarbures en présence de particules solides de densité moyenne  $d_0$  dans des conditions d'élimination au moins partielle des métaux qu'elle contient et de dépôts desdits métaux sur au moins une fraction desdites particules solides;  $\beta$ ) on soutire au moins une partie des particules solides provenant de l'étape  $\alpha$  dont la densité moyenne est  $d_1$ ;  $\gamma$ ) on sépare magnétohydrostatiquement lesdites particules solides provenant de l'étape  $\beta$  en introduisant lesdites particules solides dans un ferrofluide placé dans un champ magnétique, non uniforme et créant un gradient de champ magnétique vertical, dont l'intensité est ajustée de manière à ce que la densité apparente moyenne  $d_r$  du ferrofluide permette la séparation desdites particules solides en au moins une fraction de densité moyenne  $d$ , inférieure à ladite densité apparente moyenne  $d_r$  du ferrofluide et en au moins une fraction de densité moyenne  $d_s$  supérieure à ladite densité apparente moyenne  $d_r$  du ferrofluide et supérieure à la densité moyenne  $d_1$  des particules solides soutirées à l'étape  $\gamma$ .  $\delta$ ) on récupère au moins une fraction desdites particules solides de

densité moyenne  $d_s$ , et  $\varepsilon$ ) on recycle, à l'étape  $\alpha$  au moins une fraction desdites particules solides de densité moyenne  $d$ . Les particules solides comprennent de préférence des particules d'un catalyseur et le traitement est par exemple un hydrotraitement.

FR 2 650 596 - A1

La présente invention concerne un procédé de traitement de coupes d'hydrocarbures contenant des métaux.

5 Elle concerne plus particulièrement un procédé multiétapes comprenant au moins une étape de traitement d'une coupe d'hydrocarbures contenant des métaux en présence de particules solides dans des conditions d'élimination au moins partielle des métaux qu'elle contient et de dépôts desdits métaux sur au moins une fraction desdites particules solides, au moins une étape de séparation magnétohydrostatique d'une partie des particules solides et au moins une étape de recyclage d'une fraction desdites  
10 particules solides à l'étape de traitement de ladite coupe.

Lors des traitements thermiques ou d'hydrotraitements de coupe d'hydrocarbures contenant des métaux effectués en présence de particules solides, comprenant de préférence des particules solides d'au moins un catalyseur, il est bien connu de  
15 l'homme du métier que, aussi bien dans le cas d'un traitement catalytique que dans celui d'un traitement non catalytique, les propriétés des particules solides se dégradent peu à peu au cours du temps par suite du dépôt de coke et du dépôt des métaux contenu dans la charge. S'il existe de très nombreuses méthodes de régénération des particules solides il s'agit le plus souvent de méthodes permettant l'élimination plus  
20 ou moins complète du coke et il n'est généralement pas possible sans modification importante des propriétés des particules solides d'éliminer les métaux qui se sont déposés au cours du traitement. On est alors conduit à remplacer au moins une partie des particules solides sur lesquelles se sont déposés des métaux par des particules solides neuves, c'est à dire n'ayant pas été mises en contact avec la coupe  
25 d'hydrocarbures dans les conditions du traitement. Le dépôt des métaux sur les particules solides n'étant jamais uniforme, ni axialement, ni radialement, l'homme du métier est ainsi conduit à rejeter des particules solides dont une fraction au moins possède encore des propriétés théoriquement suffisantes pour pouvoir continuer à remplir leur rôle dans le traitement envisagé. Cette non uniformité des dépôts de  
30 métaux sur les particules solides peut avoir plusieurs origines, elle peut par exemple dans le cas d'un traitement effectué en lit fixe ou en lit mobile être due au moins en partie à une mauvaise distribution de la charge et dans le cas d'un traitement en lit bouillonnant ou en lit entraîné être due au moins en partie à un mélange plus ou moins complet des particules solides dans la zone de réaction ce qui entraîne le soutirage de

particules solides n'ayant pratiquement pas été en contact avec la charge d'hydrocarbures.

Il a été décrit dans la demande de brevet français FR-A-2484439, qui concerne  
5 spécifiquement un procédé de craquage catalytique, une méthode de séparation d'un catalyseur qui a été retiré de la circulation dans l'unité de craquage catalytique en lit fluidisé en une fraction contenant des métaux et en une fraction ne contenant pas de métaux. Selon cette demande de brevet il est possible de séparer, au moyen d'un champ magnétique à haut gradient de champ, les particules du catalyseur en particules  
10 magnétiques et en particules non magnétiques. On constate cependant que selon cette méthode il est nécessaire d'utiliser un gradient de champ très élevé (page 8, lignes 19 à 21 du texte de cette demande de brevet), ce qui implique l'utilisation d'un appareillage spécial et donc un investissement très important. De plus cette méthode ne s'applique pas dans le cas où les métaux qui se déposent sur les particules solides  
15 sont sous forme de composés métalliques n'ayant pas de propriétés magnétiques significatives. Par ailleurs, par exemple dans le cas d'un hydrotraitement catalytique d'une charge d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur supporté comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIB et VIII de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 55ième  
20 édition, 1974-1975, page intérieure de la couverture), la différence de propriétés magnétiques entre les particules du catalyseur neuf, c'est à dire n'ayant pas été mises en contact avec la charge d'hydrocarbures dans les conditions de l'hydrotraitement, et les particules du catalyseur usagé, c'est à dire ayant été mises en contact avec la charge d'hydrocarbures dans les conditions de l'hydrotraitement, est relativement  
25 faible ce qui est un handicap important pour une séparation efficace desdites particules en une fraction encore active, que l'on recyclera, et une fraction devenue inactive ou ayant une très faible activité résiduelle, que l'on éliminera.

La présente invention a pour but de pallier les inconvénients de l'art antérieur et  
30 également de proposer un procédé permettant d'éviter le rejet de particules solides ayant encore les propriétés requises pour le traitement envisagé. Le procédé de la présente invention possède également l'avantage d'être applicable aussi bien dans le cas d'une utilisation de particules solides neuves ne renfermant pas de métaux, que dans celui où une partie au moins des particules solides neuves renferme des métaux.

Le présent procédé permet, dans les deux cas envisagés ci-avant, de pouvoir séparer, après utilisation des particules solides par mise en contact de celles-ci avec la charge d'hydrocarbures dans les conditions du traitement envisagé, au moins une fraction desdites particules n'ayant plus les propriétés requises pour ledit traitement et au moins une fraction dont les propriétés sont encore considérées comme suffisantes pour qu'elles puissent être avantageusement recyclées à l'étape de traitement de la charge d'hydrocarbures.

- De façon plus précise la présente invention concerne un procédé de traitement d'une coupe d'hydrocarbures renfermant des métaux comprenant les étapes suivantes :
- $\alpha$ ) on traite ladite coupe d'hydrocarbures en présence de particules solides de densité moyenne ( $d_0$ ) dans des conditions d'élimination au moins partielle des métaux qu'elle contient et de dépôts desdits métaux sur au moins une fraction desdites particules solides,
  - $\beta$ ) on soutire au moins une partie des particules solides provenant de l'étape ( $\alpha$ ) dont la densité moyenne est ( $d_1$ ),
  - $\gamma$ ) on sépare magnétohydrostatiquement lesdites particules solides provenant de l'étape ( $\beta$ ) sur la base de leur différence de densité ou de leur différence de densité et de propriété magnétique en introduisant lesdites particules solides dans un ferrofluide placé dans un champ magnétique, non uniforme et créant un gradient de champ magnétique vertical, dont l'intensité est ajustée de manière à ce que la densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide permette la séparation desdites particules solides en au moins une fraction de densité moyenne ( $d_j$ ) inférieure à ladite densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et en au moins une fraction de densité moyenne ( $d_s$ ) supérieure à ladite densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et supérieure à la densité moyenne ( $d_1$ ) des particules solides soutirées à l'étape ( $\beta$ ),
  - $\delta$ ) on récupère au moins une fraction desdites particules solides de densité moyenne ( $d_s$ ) supérieure à la densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et à la densité moyenne ( $d_1$ ) des particules solides soutirées à l'étape ( $\beta$ ), et
  - $\epsilon$ ) on recycle, à l'étape ( $\alpha$ ) de traitement de ladite coupe d'hydrocarbures, au moins une fraction desdites particules solides de densité moyenne ( $d_j$ ) inférieure à la densité

apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et inférieure à la densité moyenne ( $d_1$ ).

Au cours de ce traitement dans l'étape ( $\alpha$ ) les particules se chargent en métaux ce qui fait passer la densité moyenne des particules d'une valeur initiale  $d_0$  à une autre valeur  $d_1$  supérieure à  $d_0$  et fonction de la nature et de la quantité des métaux déposés sur lesdites particules.

5 Par densité apparente moyenne " $d_{af}$ " on désigne dans la présente description la valeur moyenne de la densité apparente en présence d'un champ magnétique mesuré en chaque point d'un axe vertical, sensiblement au centre de l'appareillage. La densité apparente en un point étant définie par la relation  $\rho_a = \rho_f + M \nabla H x g^{-1}$  dans laquelle  $\rho_a$  est la densité apparente du ferrofluide,  $\rho_f$  est la densité physique du ferrofluide en 10 l'absence de tout champ magnétique autre que le champ magnétique terrestre,  $M$  est l'intensité d'aimantation du ferrofluide,  $\nabla H$  est le gradient de champ magnétique vertical et  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

15 Les coupes d'hydrocarbures que l'on envisage de traiter dans l'étape ( $\alpha$ ) du présent procédé sont généralement celles qui renferment une quantité de métaux habituellement d'au moins 1 ppm (partie par million) et par exemple de 1 à 3000 ppm et le plus souvent de 5 à 2000 ppm. Ces coupes peuvent être des résidus de 20 pétroles bruts conventionnels, des résidus issus de la distillation atmosphérique ou de la distillation sous vide des pétroles bruts, des huiles lourdes ou extra lourdes ou de leurs résidus par exemple les huiles en provenance des gisements de la Fara Petrolifera au Vénézuéla ou de l'Athabasca au Canada. Les métaux que l'on trouve le plus souvent dans les charges d'hydrocarbures que l'on traite habituellement selon le procédé de la présente invention sont le nickel et le vanadium. Certaines charges 25 contiennent également des quantités non négligeables d'autres métaux, par exemple du fer et du cuivre, ou encore du mercure.

Dans le cadre de la présente invention on envisage aussi bien un traitement catalytique que non catalytique de la charge d'hydrocarbures. Ainsi le présent procédé est 30 applicable dans tous les cas où au cours du traitement de la charge d'hydrocarbures contenant des métaux une partie au moins de ces métaux se dépose sur une partie au moins des particules solides avec lesquelles la charge entre en contact dans les

conditions du traitement. A titre d'exemples non limitatifs de traitements envisagés dans la présente invention on peut citer le craquage catalytique, les hydrotraitements en particulier l'hydrodémétallisation et les procédés de captation du mercure contenu dans des coupes d'hydrocarbures liquides ou gazeux à l'aide de masses de captation solides.

Les traitements sont effectués en lits fixes, mobiles, entraînés, fluidisés ou bouillonnants. Le procédé de la présente invention s'applique particulièrement bien au cas des traitements en lits mobiles, entraînés, fluidisés ou bouillonnants. Dans le cas particulier de traitements catalytiques la charge d'hydrocarbures sera mise en contact avec des particules solides qui comprennent des particules d'au moins un catalyseur. Le catalyseur peut être un solide minéral ayant une action catalytique dans le procédé de traitement envisagé et ne contenant pas de métaux comme cela est par exemple le cas des zéolithes ou des silice-alumines utilisées dans le cadre du craquage catalytique ou un catalyseur métallique résultant par exemple du dépôt de métaux sur un support solide, par exemple un catalyseur classique utilisé dans le cadre des hydrotraitements comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIB et VIII de la classification périodique des éléments sur un support, habituellement un support minéral et par exemple une alumine ou une silice-alumine.

Les particules solides neuves employées dans l'étape ( $\alpha$ ) ont une densité initiale moyenne ( $d_0$ ) qui augmente progressivement au cours du contact avec la charge d'hydrocarbures dans les conditions du traitement par suite du dépôt sur au moins une partie d'entre elles des métaux contenus dans la charge. Lorsque l'on constate une diminution des performances du traitement on soutire de façon continue ou périodique (intermittente) une partie au moins des particules solides qui suite à leur contact avec la charge d'hydrocarbures ont une densité moyenne ( $d_1$ ) supérieure à la densité moyenne ( $d_0$ ) initiale. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention ces particules de densité moyenne ( $d_1$ ) sont soumises à un traitement de combustion, dans des conditions permettant l'élimination de la majorité du coke qu'elles renferment et qui s'est déposé au cours de l'étape ( $\alpha$ ) du traitement, avant d'être envoyées à l'étape ( $\gamma$ ) de séparation magnétohydrostatique décrite ci-avant. Au cours de cette étape ( $\gamma$ ) l'intensité du champ magnétique et sa direction sont choisies de manière à ce que le

ferrofluide ait une densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ), différente de sa densité en l'absence de tout champ magnétique autre que le champ magnétique terrestre, égale habituellement à une valeur d'environ  $0,5x d_1$  à environ  $1,5x d_1$  et de préférence d'environ  $0,8x d_1$  à environ  $1,2x d_1$  ; cette valeur moyenne " $d_{af}$ " est choisie de manière à permettre la séparation des particules solides de densité moyenne " $d_1$ " en au moins une fraction de densité moyenne " $d_1$ " inférieure à la densité apparente moyenne " $d_{af}$ " du ferrofluide et en au moins une fraction de densité moyenne " $d_s$ " supérieure à ladite densité apparente moyenne " $d_{af}$ " du ferrofluide et à la densité moyenne " $d_1$ " des particules solides soutirées à l'étape ( $\beta$ ). Il est possible d'effectuer ainsi un tri ou une séparation des particules solides issues de l'étape ( $\beta$ ) en fonction de leur densité et/ou de leur densité et de leurs propriétés magnétiques en plusieurs fractions en faisant varier la valeur de la densité apparente moyenne " $d_{af}$ " du ferrofluide ; on obtient alors pour chaque valeur choisie de cette densité apparente moyenne une fraction de particules de densité moyenne supérieure à cette densité et une fraction de densité moyenne inférieure à cette densité. La ou les fractions dont la densité moyenne est encore relativement proche de la valeur de la densité moyenne ( $d_0$ ) des particules solides neuves ont encore des propriétés suffisantes pour pouvoir être très avantageusement recyclées, éventuellement après lavage et séchage en vue d'éliminer toute trace de ferrofluide, à l'étape ( $\alpha$ ) de traitement de la coupe d'hydrocarbures. Dans une forme avantageuse du présent procédé on sépare au moins une première fraction de particules solides de densité moyenne ( $d_1$ ) d'au moins une deuxième fraction de particules solides de densité moyenne ( $d_s$ ) dont la valeur est supérieure d'au moins 10 % à la valeur de la densité moyenne ( $d_1$ ) de ladite première fraction, cette valeur ( $d_s$ ) étant habituellement supérieure d'au moins 11 % et de préférence d'au moins 15 % à la valeur ( $d_0$ ) de la densité moyenne des particules solides neuves.

Le ferrofluide utilisé pour effectuer le tri ou la séparation des particules solides au cours de l'étape ( $\gamma$ ) du présent procédé est habituellement une suspension stable ou stabilisée de fines particules colloïdales d'au moins un solide ferromagnétique, par

exemple un oxyde tel que l'oxyde de fer  $Fe_3O_4$  ou magnétite, sous forme de particules de dimensions moyennes d'environ  $5 \times 10^{-9}$  m (mètre) à environ  $2 \times 10^{-8}$  m (soit environ 50 à 200 Angstroms), dans un solvant organique ou aqueux et le plus souvent dans un solvant organique qui est habituellement un hydrocarbure ou un mélange  
5 d'hydrocarbures liquide à température et pression normales ; à titre d'exemples d'hydrocarbure ou de mélange d'hydrocarbures on peut citer le xylène et le kérosène. Ces suspensions sont habituellement stabilisées au moyen d'au moins un surfactant tel que par exemple un acide ou un dérivé d'acide oléique ou linoléique. La concentration en particules solides ferromagnétiques au sein du liquide est habituellement d'environ  
10 1 % à environ 10 % en poids. La densité, mesurée à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C, du ferrofluide en l'absence de tout champ magnétique autre que le champ magnétique terrestre est habituellement d'environ 0,8 à environ 1,30. La densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) obtenue lors de l'application d'un gradient de champ magnétique peut  
15 être supérieure ou inférieure à la densité du ferrofluide en l'absence de champ magnétique externe ; elle est inférieure si le gradient de champ magnétique vertical que l'on applique est dirigé vers le haut c'est à dire en sens contraire de la force de gravité et elle est supérieure si le gradient de champ magnétique est dirigé vers le bas c'est à dire dans le même sens que la force de gravité.

20 Le ferrofluide utilisé a habituellement une intensité d'aimantation à saturation d'environ  $10^{-4}$  Tesla à environ 1 Tesla et le plus souvent d'environ  $10^{-2}$  Tesla à environ  $5 \times 10^{-2}$  Tesla. Le gradient de champ magnétique suivant la hauteur des pièces polaires est habituellement d'environ  $10^5$   $A \cdot m^{-2}$  (ampère par mètre carré) à environ  $10^8$   $A \cdot m^{-2}$  et le plus souvent d'environ  $2 \times 10^5$   $A \cdot m^{-2}$  à environ  $2 \times 10^6$   
25  $A \cdot m^{-2}$ . La densité apparente moyenne du ferrofluide peut ainsi être ajustée à des valeurs variant par exemple d'environ 0,5 jusqu'à environ 25. Le procédé de la présente invention est applicable quelle que soit la forme et la taille des particules solides. La taille des particules solides est habituellement d'environ  $10^{-6}$  m à environ  $10^{-2}$  m et le plus souvent d'environ  $5 \times 10^{-6}$  m à environ  $5 \times 10^{-3}$  m.

30

La température des particules solides que l'on envoie à l'étape ( $\gamma$ ) de séparation magnétohydrostatique sera de préférence inférieure au point d'ébullition, sous pression et température normales, du ferrofluide utilisé ; cette étape sera le plus

souvent effectuée à température et pression normales (ambiante) bien qu'il soit possible d'opérer également sous une pression supérieure ou inférieure à la pression ordinaire.

5 L'étape de combustion du coke qui s'est déposé sur les particules solides au cours du traitement est une étape classique dont les conditions sont bien connues de l'homme du métier. A titre d'exemple, l'élimination de la majorité du coke contenu sur les  
10 particules solides pourra être effectuée par mise en contact de ces particules avec un gaz contenant de l'oxygène en augmentant progressivement la température jusqu'à ce que l'on observe la réaction exothermique de combustion ou brûlage du coke, habituellement entre 300 et 500 °C. Cette combustion est de préférence effectuée avec  
15 précautions et les conditions opératoires sont ajustées de manière à ce que de préférence la température ne dépasse pas 550 °C et d'une manière préférée 500 °C. Au cours de cette étape de combustion la majorité du coke est brûlé de manière à ce que  
20 la teneur pondérale en coke résiduel des particules solides après combustion soit habituellement inférieure à environ 5 % de la teneur en coke des particules solides avant combustion (c'est à dire que au moins 95 % du coke a été brûlé). Le gaz contenant de l'oxygène, dans l'étape de combustion est habituellement un mélange  
25 d'oxygène et de gaz inerte, contenant habituellement de 0,1 à 30 % en poids d'oxygène et le plus souvent de 0,2 à 10 % en poids d'oxygène. Ce gaz peut être par exemple de l'air ou de l'air dilué par un gaz inerte par exemple de l'azote. La proportion d'oxygène dans le gaz employé pour la combustion du coke peut également être variable en fonction de l'évolution de la réaction exothermique de combustion : elle sera par exemple plus faible au démarrage et pourra ensuite être augmentée progressivement  
ou par incrément au fur et à mesure que l'on s'approche de la fin de cette étape.

L'appareillage utilisé pour effectuer la séparation des particules solides en fonction de leur différence de densité ou de leur différence de densité et de propriété magnétique est un appareillage classique tels que ceux employés par exemple lors de la séparation  
30 par simple décantation de minerais de métaux non ferreux. L'appareillage utilisé ne sera pas décrit plus amplement dans le cadre de la présente description et on pourra par exemple se reporter aux descriptions de ces appareillages et de la technique de leur mise en oeuvre publiées dans AIAA Paper N° 73-959 "3rd Urban Technology Conference and Technical Display, Boston, Massachusetts, September 25-28, 1973"

par L. MIR, C. SIMARD et D. GRANA sous le titre "Recovery of nonferrous metals from scrap automobiles by magnetic fluid levitation" pages 1 à 7, dans les actes du 15 ième Congrès International de Minéralurgie 1985, 1, pages 307 à 316 par M.S. WALKER, A.L. DEVERNOE, R.W. STUART, W.S. URBANSKI et U. ANDRES sous le titre " A new method for the commercial separation of particles of differing densities using magnetic fluid - the MC process" et dans Physics in Technology vol. 15, 1984, pages 150 à 156, par J. POPPLEWELL sous le titre " Technological applications of Ferrofluids".

10 Le présent procédé permet dans le cas de traitements catalytiques de conserver l'activité catalytique à un niveau élevé en remplaçant les particules très chargées en métaux et récupérées à l'étape ( $\delta$ ) du procédé par des particules de catalyseur neuf que l'on mélange avec la fraction de particules solides peu chargées en métaux et recyclées à l'étape ( $\alpha$ ) du procédé.

15

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée. L'exemple 1 est donné à titre de comparaison.

L'exemple 2 de mise en oeuvre du procédé de la présente invention, dans le cas d'une hydrodémétallisation d'une coupe d'hydrocarbures, à l'aide d'un catalyseur classique du commerce, met en relief les avantages importants du présent procédé et en particulier la possibilité d'effectuer une séparation efficace de particules catalytiques ayant une faible activité résiduelle, par suite d'un dépôt important de métaux, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un appareillage spécial et onéreux du type de celui employé dans le procédé décrit dans la demande de brevet français FR-A-2484439 nécessitant un investissement en matériel et en énergie indispensable pour son fonctionnement qui obère le procédé de cette demande.

25

#### Exemple 1 (comparaison)

30

On effectue une hydrodémétallisation d'une charge de pétrole brut Vénézuélien Boscan, étété et dessalé, dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 1 ci-après. Le test est effectué dans une unité pilote fonctionnant avec 1000 cm<sup>3</sup> de catalyseur dans un réacteur en lit bouillonnant. Les conditions opératoires sont choisies de manière à

ce que l'activité initiale en démétallisation soit de 75 %. Le catalyseur utilisé est sous forme de particules solides de dimension moyenne  $1,6 \times 10^{-3}$  m comprenant en poids, sur un support d'alumine, 14 % d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  et 3 % d'oxyde de nickel NiO ; ce catalyseur est un catalyseur commercial vendu par la société PROCATALYSE.

5 La densité moyenne des particules solides de ce catalyseur neuf est de 0,85. Lorsque l'activité en démétallisation a chuté de 10 % on commence le soutirage périodique d'une fraction du catalyseur usagé et son remplacement par du catalyseur neuf de manière à maintenir l'activité démétallisante à un niveau au moins égal à 65%. Le soutirage de catalyseur usé et son remplacement par du catalyseur neuf est poursuivi

10 dans ces conditions jusqu'à ce que la distribution des âges des particules solides de catalyseur, et donc la densité moyenne " $d_1$ " de ces particules solides n'évolue plus au cours du temps. A partir de cet état d'équilibre on soutire périodiquement  $100 \text{ cm}^3$  de particules solides de densité moyenne " $d_1$ " égale à 2 et on les remplace par la même quantité de catalyseur neuf ; l'activité démétallisante se maintient ainsi sensiblement

15 constante au cours du temps à une valeur moyenne égale à environ 65 %.

Tableau 1

	Densité à 20 °C	1,0	
20	Viscosité à 100 °C	198	$\text{mm}^{+2} \times \text{s}^{-1}$
	Viscosité à 70 °C	1111	$\text{mm}^{+2} \times \text{s}^{-1}$
	Soufre total	5,2%	en poids
	Azote total	5500	ppm en poids
25	Nickel	96	ppm en poids
	Vanadium	1043	ppm en poids
	Carbone Conradson	15,9%	en poids
	Distillation ASTM D 1160		
30	Point initial	229 °C	
	Point 40 %	508 °C	

Exemple 2

On répète l'exemple 1 jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre, puis à partir de cet état d'équilibre on en soutire périodiquement, suivant la même périodicité que celle employée au cours de l'exemple 1, 150 cm<sup>3</sup> de particules solides de catalyseur de densité moyenne " $d_1$ " égale à 2 et on les soumet à un traitement de combustion du coke sous pression atmosphérique. Le mélange gazeux utilisé pour effectuer la combustion est un mélange contenant de l'air sec et de l'azote en proportion telle que la teneur en oxygène de ce mélange soit de 1 % en poids. La température est augmentée progressivement jusqu'au démarrage de la combustion du coke et on régule ensuite le débit de mélange gazeux de manière à ce que la température à laquelle le coke brûle ne dépasse pas environ 450 °C. L'injection du mélange gazeux est poursuivie jusqu'à ce que la température redescende à une valeur inférieure à 300 °C, puis on refroidit alors les particules solides de catalyseur jusqu'à la température ambiante (22 °C).

Les particules solides de catalyseur ne contenant pratiquement plus de coke sont alors mises en suspension dans un ferrofluide contenant 6 % en poids de magnétite dans du kérosène. La densité du ferrofluide utilisé dans cet exemple est, en l'absence de tout champ magnétique autre que le champ magnétique terrestre, de 0,95. L'appareillage utilisé dans cet exemple est simplement constitué par un récipient en matière plastique, ouvert vers le haut, contenant le ferrofluide et placé entre les pôles d'un électroaimant dont on règle l'intensité de champ magnétique de manière à ajuster la densité apparente moyenne " $d_{af}$ " du ferrofluide à une valeur égale à 2 ; on récupère ainsi à la surface du ferrofluide une fraction des particules solides (environ 50 % en volume, soit environ 75 cm<sup>3</sup>) de densité moyenne " $d_i$ " égale à 1,5, et au fond du récipient une fraction des particules solides (environ 50 % en volume) de densité moyenne " $d_s$ " égale à 2,5. La fraction de densité moyenne " $d_i$ " est recyclée, après lavage au toluène et séchage, en mélange avec une quantité égale de catalyseur neuf dans le réacteur de démétallisation. On constate que le traitement d'hydrodémétallisation de la charge peut ainsi être poussé sans modification importante des performances en démétallisation qui se maintiennent sensiblement constantes au cours du temps à une valeur moyenne égale à 65 %.

On constate donc que le procédé selon la présente invention permet une économie substantielle (environ 25 % en volume) de catalyseur neuf sans modification notable des performances de démétallisation. De plus les fractions des particules solides de densité moyenne " $d_s$ " récupérées dans le procédé selon la présente invention

5 · représentent, pour une quantité donnée de métaux provenant de la charge traitée, un volume moins important que dans le cas où le catalyseur est systématiquement remplacé par du catalyseur neuf ce qui est un avantage supplémentaire du présent procédé lorsque l'on désire retraiter le catalyseur usagé soit en vue d'une

10 · réutilisation éventuelle, soit en vue de sa destruction pour éviter toute pollution de l'environnement, soit en vue de récupérer les métaux déposés sur le catalyseur.

## REVENDECATIONS

1- Procédé de traitement d'une coupe d'hydrocarbures renfermant des métaux caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- $\alpha$ ) on traite ladite coupe d'hydrocarbures en présence de particules solides de densité moyenne ( $d_0$ ) dans des conditions d'élimination au moins partielle des métaux qu'elle  
5 contient et de dépôts desdits métaux sur au moins une fraction desdites particules solides,

- $\beta$ ) on soutire au moins une partie des particules solides provenant de l'étape ( $\alpha$ ) dont la densité moyenne est ( $d_1$ ),

- $\gamma$ ) on sépare magnétohydrostatiquement lesdites particules solides provenant de  
10 l'étape ( $\beta$ ) sur la base de leur différence de densité ou de leur différence de densité et de propriété magnétique en introduisant lesdites particules solides dans un ferrofluide placé dans un champ magnétique, non uniforme et créant un gradient de champ magnétique vertical, dont l'intensité est ajustée de manière à ce que la densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide permette la séparation desdites particules  
15 solides en au moins une fraction de densité moyenne ( $d_i$ ) inférieure à ladite densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et en au moins une fraction de densité moyenne ( $d_s$ ) supérieure à ladite densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et supérieure à la densité moyenne ( $d_1$ ) des particules solides soutirées à l'étape ( $\beta$ ),

- $\delta$ ) on récupère au moins une fraction desdites particules solides de densité moyenne  
20 ( $d_s$ ) supérieure à la densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et à la densité moyenne ( $d_1$ ) des particules solides soutirées à l'étape ( $\beta$ ), et

- $\epsilon$ ) on recycle, à l'étape ( $\alpha$ ) de traitement de ladite coupe d'hydrocarbures, au moins une fraction desdites particules solides de densité moyenne ( $d_i$ ) inférieure à la densité apparente moyenne ( $d_{af}$ ) du ferrofluide et inférieure à la densité moyenne ( $d_1$ ).

25

2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape ( $\alpha$ ) est une étape

d'hydrotraitement.

3- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel les particules solides comprennent des particules d'au moins un catalyseur.

5

4- Procédé selon la revendication 3 dans lequel le catalyseur est un catalyseur supporté comprenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par les métaux des groupes VIB et VIII de la classification périodique des éléments.

10 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le traitement de la coupe d'hydrocarbures est effectué en lit mobile, en lit entraîné, en lit fluidisé ou en lit bouillonnant.

15 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les particules solides soutirées à l'étape ( $\beta$ ) sont soumises à un traitement de combustion, dans des conditions permettant l'élimination de la majorité du coke qu'elles renferment, avant d'être envoyées à l'étape ( $\gamma$ ).

20 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel au cours de l'étape ( $\gamma$ ) on sépare au moins une première fraction de particules solides de densité ( $d_j$ ), d'au moins une deuxième fraction de particules solides de densité ( $d_s$ ) dont la valeur est supérieure d'au moins 10 % à la densité ( $d_j$ ) de ladite première fraction.

25 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel on utilise un ferrofluide formé par une suspension colloïdale stable, de fines particules de dimensions moyennes d'environ  $4 \times 10^{-9}$  à environ  $2 \times 10^{-8}$  m, d'au moins un oxyde ferromagnétique, dans un solvant organique ou aqueux.

30 9- Procédé selon la revendication 8 dans lequel la concentration en particules d'oxyde ferromagnétique est d'environ 1 à 10 % en poids.

10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le ferrofluide a une intensité d'aimantation à saturation d'environ  $10^{-4}$  Tesla à environ 1 Tesla et le

gradient de champ magnétique suivant la hauteur des pièces polaires est d'environ  $10^5$   $\text{Axm}^{-2}$  à environ  $10^8$   $\text{Axm}^{-2}$ .