

(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
21 septembre 2023 (21.09.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/174767 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C10G 1/00 (2006.01) C10G 49/04 (2006.01)
C10G 1/10 (2006.01) C10G 49/10 (2006.01)
C10G 65/02 (2006.01) C10G 69/02 (2006.01)
C10G 65/12 (2006.01) C10B 53/07 (2006.01)
C10B 53/00 (2006.01)

(71) **Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(72) **Inventeurs : DREILLARD, Matthieu** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **MARQUES, Joao** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **WEISS, Wilfried** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **NGUYEN-HONG, Duc** ; AXENS - 89 bd Franklin Roosevelt, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2023/055822

(22) Date de dépôt international :

08 mars 2023 (08.03.2023)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

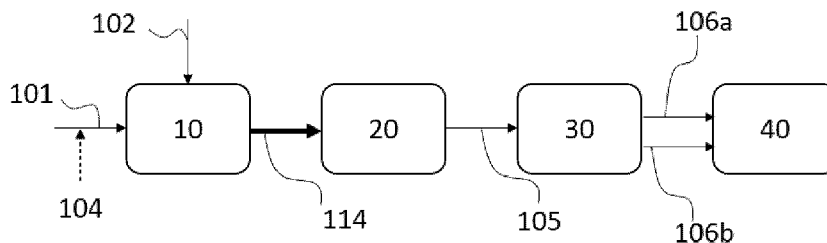
FR2202343 17 mars 2022 (17.03.2022) FR

(81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

(54) **Title:** EBULLATED OR HYBRID EBULLATED-BED HYDROCONVERSION OF A FEEDSTOCK COMPRISING A FRACTION OF PLASTIC PYROLYSIS OIL AND/OR SOLID RECOVERY FUELS

(54) **Titre :** HYDROCONVERSION EN LIT BOUILLONNANT OU HYBRIDE BOUILLONNANT-ENTRAÎNÉ D'UNE CHARGE COMPORTANT UNE FRACTION D'HUILE DE PYROLYSE DE PLASTIQUES ET/OU DE COMBUSTIBLES SOLIDES DE RECUPERATION

Fig. 1



(57) **Abstract:** The present invention relates to a process for hydroconversion of a feedstock comprising a fraction of less than 50% by weight of plastic pyrolysis oil and/or CSR (102) and a heavy hydrocarbon fraction (101) containing a part of at least 50% by weight having a boiling point of at least 300 °C, and containing sulfur and nitrogen. The hydroconversion uses one or more ebullated-bed or hybrid ebullated-bed reactors (20), and preferably two successive hydroconversion steps. The process according to the invention makes it possible to produce higher quality materials with a lower boiling point, for example for the production of fuels or chemical compounds for petrochemistry, with an improved yield of certain cuts while allowing for facilitated treatment of the hydroconverted products in downstream steps as fixed bed hydrotreatment and maintaining good stability of the unconverted fraction.

(57) **Abstrégé :** La présente invention concerne un procédé d'hydroconversion d'une charge comportant une fraction de moins de 50% poids d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR (102) et une fraction lourde d'hydrocarbures (101) contenant une partie d'au moins 50% en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C, et contenant du soufre et de l'azote. L'hydroconversion met en œuvre un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entraîné (20), et de préférence deux étapes d'hydroconversion successives. Le procédé selon l'invention permet de produire des matières de plus haute qualité, à point d'ébullition plus bas, par exemple à des fins de production de carburants ou de composés chimiques pour la pétrochimie, avec un rendement amélioré de certaines coupes et tout en permettant un traitement facilité des produits hydroconvertis dans des étapes en aval comme l'hydrotraitement en lit fixe et en maintenant une bonne stabilité de la fraction non convertie.

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

**HYDROCONVERSION EN LIT BOUILLONNANT OU HYBRIDE BOUILLONNANT-ENTRAÎNÉ D'UNE
CHARGE COMPORTANT UNE FRACTION D'HUILE DE PYROLYSE DE PLASTIQUES ET/OU DE
COMBUSTIBLES SOLIDES DE RECUPERATION**

Domaine technique

- 5 La présente invention concerne le domaine de l'hydroconversion de charges comportant majoritairement une fraction lourde d'hydrocarbures, notamment une fraction lourde d'hydrocarbures contenant une partie d'au moins 50% poids, de préférence d'au moins 80% poids, ayant une température d'ébullition d'au moins 300°C, et une fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de combustibles solides de récupération (CSR), chargée en impuretés. La fraction
- 10 lourde d'hydrocarbures peut être un pétrole brut ou être issue de la distillation et/ou du raffinage d'un pétrole brut, typiquement un pétrole brut étêté, un résidu de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut. De préférence, la fraction lourde d'hydrocarbures est de type résidu sous-vide composée d'au moins 50% poids, de préférence d'au moins 80% poids d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition d'au moins 450°C.
- 15 En particulier, la présente invention concerne un procédé d'hydroconversion d'une telle charge mixte, comportant au moins une étape d'hydroconversion mettant en œuvre un ou plusieurs réacteurs fonctionnant en lit bouillonnant ou en lit hybride bouillonnant entraîné, et de préférence deux étapes d'hydroconversion successives, en vue de produire des matières de plus haute qualité, à point d'ébullition plus bas, par exemple à des fins de production de carburants, ou de produits chimiques,
- 20 tout en permettant la captation des impuretés de l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR.

Technique antérieure

- Depuis plusieurs années, on voit apparaître, au sein des filières carburant et chimie, des procédés incorporant des produits autres que des produits pétroliers traditionnels, par exemple des produits d'origine renouvelable comme des huiles végétale et animale ou des déchets comme des plastiques
- 25 ou huiles usagés, en complément ou en substitution des produits d'origine fossile.

En particulier, les plastiques issus des filières de collecte et de tri peuvent subir une étape de pyrolyse afin d'obtenir entre autres des huiles de pyrolyse. Ces huiles de pyrolyse de plastiques sont généralement brûlées pour générer de l'électricité et/ou utilisées en tant que combustible dans des chaudières industrielles ou de chauffage urbain.

- 30 Les combustibles solides de récupération (CSR), aussi appelés « refuse derived fuel » (RDF), ou encore « solid recovered fuels » (SRF) selon la terminologie anglo-saxonne, sont des déchets non dangereux solides préparés en vue d'une valorisation énergétique, qu'ils proviennent de déchets ménagers et assimilés, de déchets d'activités économiques ou de déchets de construction démolition. Les CSR sont

généralement un mélange de n'importe quel déchet combustible tel que des pneus usés, des sous-produits alimentaires (graisses, farines animales, etc.), des déchets de viscosité et de bois, des fractions légères issues de déchiqueteuses (par exemple de véhicules usagés, d'équipements électriques et électroniques (DEEE), des déchets ménagers et commerciaux, des résidus du recyclage de divers types de déchets, dont de certains déchets municipaux, les déchets plastiques, textiles, bois entre autres. Les CSR contiennent en général des déchets plastiques. Les CSR sont aujourd'hui surtout valorisés en énergie. Ils peuvent être directement utilisés comme substituts aux combustibles fossiles dans des installations de co-incinération (centrales thermiques à charbon et lignite, cimenteries, fours à chaux) ou dans des unités d'incinération des ordures ménagères, ou indirectement dans des unités de pyrolyse dédiées à la valorisation énergétique : les huiles de pyrolyse de CSR sont ainsi généralement brûlées pour générer de l'électricité, voire utilisées en tant que combustible dans des chaudières industrielles ou de chauffage urbain.

Les huiles de pyrolyse de plastiques et de CSR peuvent également être valorisées via des procédés de raffinage pour produire des carburants, par exemple de l'essence ou du diesel, et/ou des produits chimiques comme des oléfines pour la production de divers polymères de l'industrie chimique.

Cependant, cette autre voie de valorisation des huiles de pyrolyse de plastiques et de CSR est confrontée aux problématiques générées par la composition spécifique de ces huiles, en particulier par les impuretés qu'elles contiennent, la composition de ces huiles étant elle-même liée à la diversité des composants des déchets plastiques ou des CSR.

En effet, les déchets plastiques ou les CSR sont généralement des mélanges de plusieurs polymères, par exemple des mélanges de polyéthylène, de polypropylène, de polyéthylène téréphtalate, de polychlorure de vinyle, de polystyrène. De plus, en fonction des usages, les plastiques peuvent contenir, en plus des polymères, d'autres composés, comme des plastifiants, des pigments, des colorants ou encore des résidus de catalyseurs de polymérisation, ainsi que d'autres impuretés très variées, organiques et minérales, provenant des opérations de séparation des centres de tri, opération dont la sélectivité ne peut-être totale.

Les huiles issues de la pyrolyse de plastiques ou de CSR comprennent ainsi généralement beaucoup de dioléfinés et d'impuretés, en particulier des métaux, du silicium, ou encore des composés halogénés, notamment des composés à base de chlore, des hétéroéléments comme du soufre, de l'oxygène et de l'azote, des insolubles, à des teneurs souvent élevées et qui peuvent être incompatibles avec certaines unités de raffinage, comme des unités d'hydrotraitement en lit fixe.

Le traitement de ces huiles peut poser des problèmes d'opérabilité et notamment des problèmes de corrosion, de cokage, de désactivation catalytique, ou encore des problèmes d'incompatibilité dans

les usages des polymères cibles. La présence de dioléfines par exemple conduit très souvent à des problèmes d'instabilité de l'huile de pyrolyse se caractérisant par la formation de gommages. Les gommages et les insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse peuvent générer des problèmes de colmatage dans les équipements.

- 5 La demande WO2018/055555 propose par exemple un procédé de recyclage des déchets plastiques global, très général et relativement complexe, allant de l'étape même de pyrolyse des déchets plastiques jusqu'à une étape de vapocraquage qui permet de produire des produits hautement valorisables dans le domaine de la pétrochimie comme des oléfines et des composés aromatiques. Le procédé comprend, entre autres, une étape d'hydrocraquage de la phase liquide issue directement de
10 la pyrolyse, de préférence en lit fixe.

- Les demandes de brevets FR3107530, FR3113060 et FR31113061 décrivent des procédés de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques, comportant, entre autres, une étape hydrogénation sélective de l'huile de pyrolyse de plastiques et un hydrotraitement en lit fixe de l'effluent hydrogéné. La coupe naphta issue d'une séparation spécifique à l'eau de l'effluent hydrotraité suivie d'un
15 fractionnement du flux hydrocarboné séparé peut être envoyée à un vapocraqueur ou être utilisée en tant que base carburant. Selon les demandes de brevets FR3113060 et FR31113061, le procédé intègre une ou deux étapes d'hydrocraquage en lit fixe après l'étape d'hydrotraitement, pour minimiser le rendement de la coupe lourde et de maximiser le rendement de la coupe naphta en transformant la coupe lourde au moins en partie en coupe naphta par hydrocraquage, coupe généralement favorisée
20 pour une unité de vapocraquage.

- Du fait de la teneur en impuretés des huiles de pyrolyse de plastiques, notamment quand elles sont fortement chargées en impuretés, on peut observer une désactivation des catalyseurs de l'unité d'hydrotraitement qui est opérée en lit fixe, ce qui diminue la durée de cycle. En effet, la principale contrainte des unités en lit fixe est le fait de devoir arrêter l'unité pour remplacer les catalyseurs. De
25 plus, les huiles de pyrolyse de plastiques, notamment celles fortement chargées en dioléfines et en impuretés, peuvent créer des problèmes de bouchage notamment dans les fours de préchauffe, les échangeurs charge/effluents ou sur les têtes de lits des réacteurs catalytiques en lit fixe.

- La demande de brevet non publiée FR 20/09.750 décrit un procédé de traitement d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR comprenant, entre autres, une hydroconversion en lit bouillonnant, en lit
30 entraîné et/ou en lit mobile de la charge, optionnellement préalablement hydrogénée. La charge contient au moins 50% en poids d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou CSR, et est de préférence constituée d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou CSR. Après des étapes successives de séparation à l'eau, de fractionnement du flux hydrocarboné séparé, d'hydrotraitement de la coupe 385°C- et de

fractionnement du flux hydrotraité, un effluent liquide bien adapté à une unité de vapocraquage est obtenu. La mise en œuvre d'une étape d'hydroconversion en lit bouillonnant, entraîné et/ou mobile permet une longue durée de cycle de l'unité d'hydroconversion, du fait de l'utilisation classique dans ce type d'unité d'un système d'addition de catalyseur frais et de soutirage de catalyseur usagé sans
5 arrêt de l'unité. Il s'ensuit en effet une compensation de la désactivation des catalyseurs qui peut être causée par les impuretés de la charge, contrairement à ce qui peut se produire dans les réacteurs opérés en lit fixe et dans lesquels le bouchage des lits de catalyseurs constitue un problème. De plus, cette étape d'hydroconversion en amont de l'hydrotraitement permet d'augmenter la durée de cycle de l'unité d'hydrotraitement grâce aux réactions d'hydrotraitement effectuées en partie au préalable
10 dans l'unité d'hydroconversion, et un hydrotraitement plus simple du fait de la transformation d'au moins une partie des composés lourds en composés plus légers à l'hydroconversion.

La demande de brevet non publiée FR 21/04.873 décrit un procédé de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR proche de la demande FR 20/09.750, dans lequel il n'y a notamment pas d'étape de séparation entre l'étape d'hydroconversion et l'étape d'hydrotraitement.

15 La demande de brevet non publiée FR 21/04.874 décrit un procédé de traitement simultané d'une huile de pyrolyse de plastiques et d'une charge issue de sources renouvelables, telle qu'une huile végétale, proche de la demande 21/04.873, dans lequel l'huile de pyrolyse de plastiques, éventuellement préalablement hydrogénée, est envoyée à une étape d'hydrodémétallation, puis l'effluent démétaillé est envoyé à une étape d'hydrotraitement. Les étapes d'hydrodémétallation et
20 d'hydrotraitement peuvent être effectués en lit bouillonnant. La charge issue de sources renouvelables est introduite à l'étape d'hydrogénation, et/ou à l'étape d'hydrodémétallation et/ou à l'étape d'hydrotraitement.

Objectifs et Résumé de l'invention

La présente invention relève du domaine de la valorisation de charges lourdes difficilement
25 valorisables telles que les résidus pétroliers, qui contiennent généralement de hautes teneurs en impuretés comme des métaux, du soufre, de l'azote, du carbone Conradson et des asphaltènes, pour les convertir en produits plus légers, valorisables comme carburants, par exemple pour produire des essences ou des gazoles, ou des matières premières pour la pétrochimie.

Les inventeurs ont mis en évidence que, de manière surprenante, il était possible d'incorporer une
30 fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR, chargée en impuretés à une charge hydrocarbonée lourde d'origine fossile, typiquement un résidu sous-vide, traditionnellement traitée dans un procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant ou hybride bouillonnant entraîné, et ainsi améliorer la production de base carburants et/ou autres hydrocarbures valorisables, tout en captant

dans le catalyseur supporté de l'étape d'hydroconversion les impuretés initialement présentes dans l'huile de pyrolyse, comme du silicium, ce qui permet un traitement facilité des produits dans des étapes en aval comme l'hydrotraitement en lit fixe, et tout en maintenant une bonne stabilité de la fraction non convertie.

- 5 La présente invention propose ainsi un procédé d'hydroconversion d'une charge lourde d'hydrocarbures d'origine fossile, notamment de type résidu sous-vide, en lit bouillonnant ou hybride bouillonnant entraîné, ladite charge incluant une fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR, permettant ainsi la production de base carburants et autres hydrocarbures valorisables, et donc la valorisation de ladite fraction.
- 10 Ainsi, pour surmonter les problèmes de l'art antérieur exposés ci-dessus, et pour atteindre au moins l'un des objectifs susvisés, parmi d'autres, la présente invention propose, selon un premier aspect, un procédé d'hydroconversion d'une charge comportant une fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de combustibles solides de récupération et une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile contenant une partie d'au moins 50% en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C et
- 15 contenant du soufre et de l'azote, ladite fraction d'huile de pyrolyse constituant moins de 50% poids de ladite charge, ledit procédé comprenant :
- (a) le conditionnement et l'introduction de ladite charge dans une première section d'hydroconversion comportant au moins un premier réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entraîné comprenant un premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion;
- 20 (b) une première étape d'hydroconversion de ladite charge en présence d'hydrogène dans ladite première section d'hydroconversion pour obtenir un premier effluent hydroconverti ;
- (c) optionnellement une étape de séparation d'une partie ou de la totalité dudit premier effluent résultant de l'étape (b), pour former au moins une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C ;
- 25 (d) optionnellement une deuxième étape d'hydroconversion dans une deuxième section d'hydroconversion comportant au moins un deuxième réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entraîné d'une partie ou de la totalité dudit premier effluent résultant de l'étape (b) ou optionnellement de ladite coupe lourde issue de l'étape (c), ledit deuxième réacteur d'hydroconversion comprenant un deuxième catalyseur supporté poreux et opérant en présence
- 30 d'hydrogène, pour produire un deuxième effluent hydroconverti;
- l'étape (b) et l'étape (d) optionnelle étant mises en œuvre à une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, à une température comprise entre 300°C et 550°C, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹, et avec une quantité d'hydrogène comprise entre 50 Nm³/m³ et 5000 Nm³/m³,

(e) une étape de fractionnement de tout ou partie dudit premier effluent hydroconverti issu de l'étape (b) ou dudit deuxième effluent hydroconverti issu de l'étape (d), dans une section de fractionnement, pour produire au moins un produit liquide lourd qui bout majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C, ledit produit liquide lourd contenant une fraction résiduelle qui bout à une température supérieure ou égale à 540°C.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, à l'étape (a), la fraction d'huile de pyrolyse et la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge sont préalablement mélangées avant leur introduction dans ledit au moins un premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, à l'étape (a), la fraction d'huile de pyrolyse de la charge est introduite séparément de la fraction lourde d'hydrocarbures dans ledit au moins premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, l'étape (a) comporte une étape de préchauffage de ladite fraction lourde d'hydrocarbures, de préférence à une température comprise entre 280°C et 450°C, et optionnellement une étape de préchauffage de la fraction d'huile de pyrolyse, avant l'introduction de la charge dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la fraction d'huile de pyrolyse constitue entre 1% et 45% poids de la charge, de préférence entre 2% et 30% poids de la charge, plus préférentiellement entre 2% et 25% poids de la charge, et encore plus préférentiellement entre 3% et 20% poids de la charge.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la charge est constituée de ladite fraction d'huile de pyrolyse et de ladite fraction lourde d'hydrocarbures, ladite fraction d'huile de pyrolyse constituant entre 1% et 45% poids, de préférence entre 2% et 30% poids, de ladite charge et la fraction lourde d'hydrocarbures constituant entre 55% et 99% poids, de préférence entre 70% et 98% poids, de la charge.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la fraction d'huile de pyrolyse est une huile de pyrolyse de plastiques.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, lequel la fraction lourde d'hydrocarbures est choisie dans la liste constituée par un pétrole brut, un pétrole brut étêté, un résidu atmosphérique ou un résidu sous-vide issu de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut ou d'un effluent provenant d'une unité de conversion thermique, d'hydrotraitement, d'hydrocraquage ou d'hydroconversion, une coupe aromatique extraite d'une unité de production de lubrifiants, une huile désasphaltée issue d'une unité de désasphaltage, un asphalte issu d'une unité de désasphaltage, une

fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon, un distillat sous-vide issu de la liquéfaction directe de charbon, ou leur mélange.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la fraction lourde d'hydrocarbures est un résidu sous-vide, de préférence issu du fractionnement primaire d'un pétrole brut.

- 5 Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, le procédé comporte comportant l'étape de séparation (c) séparant une partie, ou la totalité, du premier effluent hydroconverti issu de l'étape (b) pour produire au moins la coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C, et comportant la deuxième étape d'hydroconversion (d) de ladite coupe lourde.

- 10 Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, le ou les réacteurs d'hydroconversion de première section d'hydroconversion à l'étape (b), et optionnellement à l'étape d'hydroconversion (d), sont des réacteurs à lit hybride bouillonnant-entraîné, ledit procédé comportant en outre une étape d'introduction d'un précurseur de catalyseur dans la charge, de préférence ledit précurseur de catalyseur comprenant du 2-éthylhexanoate de molybdène, avant l'injection de ladite charge dans
15 d'hydroconversion, de telle manière qu'un catalyseur colloïdal ou moléculaire, de préférence comportant du disulfure de molybdène, soit formé lorsque ladite charge réagit avec du soufre.

- Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, le premier catalyseur d'hydroconversion, et optionnellement le deuxième catalyseur d'hydroconversion, contient au moins un métal du groupe VIII non-noble choisi parmi le nickel et le cobalt, de préférence le nickel, et au moins un métal du
20 groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, de préférence le molybdène, et comportant un support amorphe, de préférence de l'alumine.

Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, l'étape (b) et l'étape (d) optionnelle sont mises en œuvre à une température comprise entre 405°C et 450°C.

- 25 Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, l'étape de séparation intermédiaire optionnelle (c) est opérée dans une section de séparation, et dans lequel ladite section de séparation et/ou la section de fractionnement à l'étape (e) comportent des moyens de lavage d'au moins une coupe séparée par contact avec une solution aqueuse.

- 30 Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, le procédé comprend en outre une étape (f) de traitement ultérieur du produit liquide lourd et/ou du ou des autres produits issus de l'étape de fractionnement (e), ladite étape (f) comprenant au moins une étape choisie dans la liste constituée par l'hydrotraitement, le vapocraquage, le craquage catalytique en lit fluidisé, l'hydrocraquage, le désasphaltage, l'extraction d'huiles lubrifiantes, et de préférence une étape d'hydrotraitement (f2) en lit fixe dans une section d'hydrotraitement, ladite section d'hydrotraitement comprenant de

préférence au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section d'hydrotraitement étant alimentée par au moins une partie d'un produit liquide issu de l'étape e) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrotraité.

- 5 Selon un deuxième aspect, l'invention porte sur un produit obtenu par le procédé selon l'invention.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le produit est l'effluent hydroconverti obtenu à l'issue de la première étape d'hydroconversion (b) ou de la deuxième étape d'hydroconversion (d), et comporte une partie liquide comprenant, par rapport au poids total de ladite partie liquide de l'effluent, une teneur en silicium inférieure ou égale à 5 ppm poids, et/ou une teneur en élément chlore inférieure
10 ou égale à 10 ppm poids.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisations particuliers de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, la description étant faite en référence aux figures annexées décrites ci-après.

Liste des figures

- 15 La figure 1 illustre schématiquement un mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention.

La figure 2 illustre schématiquement un autre mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention.

Sur les figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou analogues.

20 Description des modes de réalisation

Des modes de réalisation du procédé selon l'invention vont maintenant être décrits en détail. Dans la description détaillée suivante, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie du procédé. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que le procédé peut être mis en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques
25 bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

Quelques définitions sont données ci-après pour une meilleure compréhension de l'invention.

Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments qui ne seraient pas mentionnés. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé «
30 consister ».

Dans la présente description, l'expression « compris entre ... et ... » signifie que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite, sauf spécifié autrement.

Dans la présente invention, les différentes plages de valeurs de paramètres donnés peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, une plage préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage plus préférée de valeurs de température, ou une plage préférée de valeurs d'un composé ou élément chimique peut être combinée avec une plage plus préférée de valeurs d'un autre composé ou élément chimique.

Le terme « hydroconversion » fait référence à un procédé dont le but principal est de réduire la plage de point d'ébullition d'une charge comportant au moins 50% d'une fraction lourde d'hydrocarbures ayant une température d'ébullition d'au moins 300°C, voire d'au moins 450°C, et dans lequel une partie substantielle de la charge est convertie en des produits dotés de plages de point d'ébullition plus basses que celles de la charge d'origine. L'hydroconversion implique généralement la fragmentation de molécules d'hydrocarbures plus grandes en fragments moléculaires plus petits possédant un nombre d'atomes de carbone plus petit et un rapport hydrogène sur carbone plus élevé.

Les réactions mises en œuvre pendant l'hydroconversion permettent de réduire la taille de molécules d'hydrocarbures, principalement par clivage de liaisons carbone-carbone, en la présence d'hydrogène afin de saturer les liaisons coupées et les cycles aromatiques. Le mécanisme par lequel l'hydroconversion se produit implique typiquement la formation de radicaux libres d'hydrocarbure pendant la fragmentation principalement par craquage thermique, suivie du coiffage des terminaisons ou fragments de radicaux libres avec de l'hydrogène en la présence de sites de catalyseur actifs. Bien sûr, pendant un procédé d'hydroconversion, d'autres réactions typiquement associées à de l'hydrotraitement peuvent se produire, comme, entre autres, l'élimination de soufre ou d'azote de la charge, ou la saturation d'oléfines, et tel que défini plus largement ci-dessous.

Le terme « hydrotraitement », couramment appelé « HDT » fait référence à une opération plus douce dont le but principal est d'éliminer des impuretés telles que le soufre, l'azote, l'oxygène, des halogénures, et des traces de métaux de la charge, et de saturer des oléfines et/ou de stabiliser des radicaux libres d'hydrocarbures en les mettant à réagir avec de l'hydrogène plutôt que de les laisser réagir avec eux-mêmes. Le but principal n'est pas de changer la plage de point d'ébullition de la charge. Ainsi, l'hydrotraitement comprend notamment des réactions d'hydrodésulfuration (couramment appelé « HDS »), des réactions d'hydrodésazotation (couramment appelé « HDN ») et des réactions d'hydrodémétallation (couramment appelé « HDM »), accompagnées de réactions d'hydrogénation, d'hydrodéoxygénation (couramment appelé « HDO »), d'hydrodéaromatisation, d'hydroisomérisation, d'hydrodéalkylation, d'hydrocraquage, d'hydrodéasphaltage et de la réduction du carbone Conradson. L'hydrotraitement est mis en œuvre le plus souvent à l'aide d'un réacteur à lit

fixe, bien que d'autres réacteurs puissent également être utilisés pour l'hydrotraitement, par un exemple un réacteur d'hydrotraitement à lit bouillonnant.

Le terme « réacteur d'hydroconversion » fait référence à une quelconque cuve dans laquelle l'hydroconversion d'une charge est le but principal, e.g. le craquage de la charge (c'est-à-dire la réduction de la plage de point d'ébullition), en la présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydroconversion. Les réacteurs d'hydroconversion comprennent typiquement au moins un orifice d'entrée par lequel la charge et de l'hydrogène peuvent être introduits et un orifice de sortie duquel une matière valorisée peut être soutirée. Spécifiquement, les réacteurs d'hydroconversion sont également caractérisés par le fait qu'ils possèdent suffisamment d'énergie thermique pour provoquer la fragmentation de molécules d'hydrocarbures plus grandes en molécules plus petites par décomposition thermique. Des exemples de réacteurs d'hydroconversion comprennent, sans s'y limiter, des réacteurs à lit entraîné, également appelés réacteurs « slurry » (réacteurs à trois phases – liquide, gaz, solide - dans lesquels les phases solide et liquide peuvent se comporter comme une phase homogène), des réacteurs à lit bouillonnant (réacteurs fluidisés à trois phases), des réacteurs à lit mobile (réacteurs à trois phases avec mouvement descendant du catalyseur solide et écoulement ascendant ou descendant de liquide et de gaz), et des réacteurs à lit fixe (réacteurs à trois phases avec ruissellement descendant de charge liquide sur un lit fixe de catalyseur supporté avec de l'hydrogène s'écoulant typiquement simultanément avec le liquide, mais possiblement à contre-courant dans certains cas).

Les termes « lit hybride » et « lit bouillonnant hybride » et « lit hybride bouillonnant-entraîné » pour un réacteur d'hydroconversion font référence à un réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant comprenant un catalyseur entraîné en plus du catalyseur supporté poreux maintenu dans le réacteur à lit bouillonnant. De manière similaire, pour un procédé d'hydroconversion, ces termes font ainsi référence à un procédé comprenant un fonctionnement hybride d'un lit bouillonnant et d'un lit entraîné dans au moins un même réacteur d'hydroconversion. Le lit hybride est un lit mixte de deux types de catalyseurs de taille de particules et/ou de densité nécessairement différent(s), un type de catalyseur – le « catalyseur supporté poreux » – étant maintenu dans le réacteur et l'autre type de catalyseur – le « catalyseur entraîné », également communément appelé « catalyseur slurry » – étant entraîné hors du réacteur avec les effluents (charge valorisée). Dans la présente invention, le catalyseur entraîné est un catalyseur colloïdal ou un catalyseur moléculaire, tel que défini ci-dessous.

Les termes « catalyseur colloïdal » et « catalyseur dispersé de manière colloïdale » font référence à des particules de catalyseur ayant une taille de particules qui est colloïdale, e.g. moins de 1 μm en taille (diamètre), préférablement moins de 500 nm en taille, plus préférablement moins de 250 nm en taille, ou moins de 100 nm en taille, ou moins de 50 nm en taille, ou moins de 25 nm en taille, ou moins de

10 nm en taille, ou moins de 5 nm en taille. Le terme « catalyseur colloïdal » comprend, sans s'y limiter, des composés de catalyseur moléculaire ou dispersé de manière moléculaire.

Les termes « catalyseur moléculaire » et « catalyseur dispersé de manière moléculaire » font référence à des composés de catalyseur qui sont essentiellement « dissous » ou complètement dissociés d'autres composés ou molécules de catalyseur dans une charge, une fraction liquide non volatile, une fraction de fond, des résidus, ou une autre charge ou un autre produit dans laquelle/lequel le catalyseur peut se trouver. Ils font également référence à de très petites particules ou feuilletts de catalyseur qui contiennent seulement quelques molécules de catalyseur jointes ensemble (e.g. 15 molécules ou moins).

Les termes « catalyseur supporté poreux », « catalyseur supporté solide », et « catalyseur supporté » font référence à des catalyseurs qui sont typiquement utilisés dans des systèmes d'hydroconversion en lit bouillonnant et en lit fixe conventionnels, y compris des catalyseurs conçus principalement pour l'hydrocraquage ou l'hydrodémétallation et des catalyseurs conçus principalement pour l'hydrotraitement. De tels catalyseurs comprennent typiquement (i) un support de catalyseur possédant une grande surface et de nombreux canaux ou pores interconnectés et (ii) des particules fines d'un catalyseur actif telles que des sulfures de cobalt, de nickel, de tungstène, de molybdène, ou des sulfures mixtes de ces éléments (ex NiMo, CoMo, etc.), dispersées dans les pores. Les catalyseurs supportés sont communément produits sous forme d'extrudés (« pellets ») cylindriques ou de solides sphériques, bien que d'autres formes soient possibles.

Dans la suite du texte, on entend par « huile de pyrolyse » une huile issue de la pyrolyse de plastiques et/ou de CSR, sauf indication contraire. Également par souci de simplification, on désigne par la « fraction lourde d'hydrocarbures » de la charge une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile, sauf indication contraire.

Le procédé selon l'invention et son fonctionnement sont décrits plus en détails ci-après, notamment en se référant aux figures 1 et 2 qui sont des représentations schématiques d'exemples de réalisation du procédé selon l'invention, pour une meilleure compréhension de l'invention, sans toutefois que l'invention soit limitée à ces exemples.

L'objet de l'invention est de proposer un procédé d'hydroconversion d'une charge comportant une fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR 102 et une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile 101 contenant une partie d'au moins 50% en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C et contenant du soufre et de l'azote, ladite fraction d'huile de pyrolyse constituant moins de 50% poids de ladite charge, le procédé comprenant les étapes suivantes:

- (a) le conditionnement et l'introduction de ladite charge dans une première section d'hydroconversion 20 comportant au moins un premier réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entraîné comprenant un premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion;
- (b) une première étape d'hydroconversion de ladite charge en présence d'hydrogène dans ladite 5 première section d'hydroconversion pour obtenir un premier effluent hydroconverti ;
- (c) optionnellement une étape de séparation d'une partie ou de la totalité dudit premier effluent résultant de l'étape (b), pour former au moins une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C ;
- (d) optionnellement une deuxième étape d'hydroconversion dans une deuxième section 10 d'hydroconversion comportant au moins un deuxième réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entraîné d'une partie ou de la totalité dudit premier effluent résultant de l'étape (b) ou optionnellement de ladite coupe lourde issue de l'étape (c), ledit deuxième réacteur d'hydroconversion comprenant un deuxième catalyseur supporté poreux et opérant en présence d'hydrogène, pour produire un deuxième effluent hydroconverti;
- 15 l'étape (b) et l'étape (d) optionnelle étant mises en œuvre à une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, à une température comprise entre 300°C et 550°C, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹, et avec une quantité d'hydrogène comprise entre 50 Nm³/m³ et 5000 Nm³/m³,
- (e) une étape de fractionnement de tout ou partie dudit premier effluent hydroconverti issu de l'étape 20 (b) ou dudit deuxième effluent hydroconverti issu de l'étape (d), dans une section de fractionnement 30, pour produire au moins un produit liquide lourd qui bout majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C, ledit produit liquide lourd contenant une fraction résiduelle qui bout à une température supérieure ou égale à 540°C.

La charge

- 25 Selon un aspect primordial de l'invention, la charge comprend majoritairement une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile et une fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR.

Selon un mode de réalisation préféré, la charge est constituée de ladite fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR et d'une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile.

- 30 Le procédé selon l'invention est ainsi spécifique à l'hydroconversion d'un mélange d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR à faible teneur et d'une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile.

La fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR constitue moins de 50% poids de la charge (poids total de la charge), de préférence entre 1% et 45% poids de la charge, plus préférentiellement

entre 2% et 30% poids de la charge, encore plus préférentiellement entre 2% et 25% poids de la charge, encore plus préférentiellement entre 3% et 20% poids de la charge, et de manière encore plus préférée entre 5% et 20% poids de la charge, voire entre 5% et 15% poids de la charge.

La charge peut être constituée de ces deux seules fractions : la fraction d'huile de pyrolyse et la fraction
5 lourde d'hydrocarbures, la somme de la fraction d'huile de pyrolyse et de la fraction lourde d'hydrocarbures formant 100% poids de la charge. La fraction lourde d'hydrocarbures peut constituer, de préférence lorsque la charge est constituée de ladite fraction lourde d'hydrocarbures et de la fraction d'huile de pyrolyse, entre 55 % et 99% poids de la charge, de préférence entre 70% et 98% poids de la charge, plus préférentiellement entre 75% et 98% poids de la charge, encore plus
10 préférentiellement entre 80% et 97% poids de la charge, et de manière encore plus préférée entre 80% et 95% poids de la charge, voire entre 85% et 95% poids de la charge.

Selon l'invention, une « huile de pyrolyse de plastiques ou huile de pyrolyse de CSR » est une huile, avantageusement sous forme liquide à température ambiante, issue de la pyrolyse de plastiques, de préférence de déchets plastiques provenant notamment de filières de collecte et de tri, ou issue de la
15 pyrolyse de CSR. Elle comprend en particulier un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines, des oléfines, des naphtènes et des aromatiques. Au moins 80% poids de ces composés hydrocarbonés ont de préférence un point d'ébullition inférieur à 700°C, et de manière préférée inférieur à 550°C. En particulier, selon l'origine de l'huile de pyrolyse, celle-ci peut comprendre jusqu'à 70% poids en paraffines, jusqu'à 90 % poids en oléfines et jusqu'à 90 % poids en aromatiques, étant
20 entendu que la somme des paraffines, des oléfines et des aromatiques est égale à 100 % poids des composées hydrocarbonés.

La densité de l'huile de pyrolyse, mesurée à 15°C selon la méthode ASTM D4052, est généralement comprise entre 0,75 g/cm³ et 0,99 g/cm³, de préférence comprise entre 0,75 g/cm³ et 0,95 g/cm³.

L'huile de pyrolyse peut comprendre, et le plus souvent comprend, des impuretés comme des métaux, notamment du fer, du silicium, des composés halogénés, notamment des composés chlorés. Ces
25 impuretés peuvent être présentes dans l'huile de pyrolyse à des teneurs élevées, par exemple jusqu'à 500 ppm poids ou encore 1000 ppm poids voire 5000 ppm poids d'éléments halogène (e.g. chlore) apportés par des composés halogénés (e.g. composés chlorés), et jusqu'à 2500 ppm poids, voire 10000 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques. Les métaux alcalins, les alcalino-terreux, les
30 métaux de transition, les métaux pauvres et les métalloïdes peuvent être assimilés aux contaminants de nature métallique, appelés métaux ou éléments métalliques ou semi-métalliques. L'huile de pyrolyse peut comprendre jusqu'à 200 ppm poids ou encore 1000 ppm poids de silicium, et jusqu'à 15 ppm poids ou encore 100 ppm poids de fer. L'huile de pyrolyse peut également comprendre d'autres

impuretés comme des hétéroéléments apportés notamment par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés, à des teneurs généralement inférieures à 20000 ppm poids d'hétéroéléments, et de préférence inférieures à 10000 ppm poids d'hétéroéléments.

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté pour traiter une huile de pyrolyse chargée en impuretés, en combinaison avec une charge lourde d'hydrocarbures telle que définie plus en détails plus bas. Par chargée en impuretés, on entend que l'huile de pyrolyse a les propriétés suivantes :

- une teneur en aromatiques comprise entre 0 et 90 % poids, souvent comprise entre 20 et 90 % poids, et pouvant être comprise entre 50 et 90 % poids ;

- une teneur en halogénés comprise entre 2 ppm poids et 5000 ppm poids, souvent comprise entre 200 ppm poids et 5000 ppm poids, et pouvant être comprise entre 500 ppm poids et 5000 ppm poids ;

- une teneur en éléments métalliques comprise entre 10 ppm poids et 10000 ppm poids, souvent comprise entre 2000 ppm poids et 10000 ppm poids, et pouvant être comprise entre 2250 ppm poids et 5000 ppm poids ;

- dont une teneur en élément fer comprise entre 0 et 100 ppm poids, souvent comprise entre 10 ppm poids et 100 ppm poids, et pouvant être comprise entre 15 ppm poids et 100 ppm poids ;

- une teneur en élément silicium comprise entre 0 et 1000 ppm poids, souvent comprise entre 50 ppm poids et 1000 ppm poids, voire entre 80 ppm poids ou 100 ppm poids et 1000 ppm poids, et pouvant aussi être comprise entre 200 ppm poids et 1000 ppm poids.

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté pour traiter une huile de pyrolyse fortement chargée en impuretés, en combinaison avec une charge lourde d'hydrocarbures telle que définie plus en détails plus bas. Par fortement chargée en impuretés, on entend que l'huile de pyrolyse a les propriétés suivantes :

- une teneur en aromatiques comprise entre 30 et 70 % poids ;

- une teneur en halogénés comprise entre 500 ppm poids et 5000 ppm poids ;

- une teneur en éléments métalliques comprise entre 300 ppm poids et 5000 ppm poids ;

- dont une teneur en élément fer comprise entre 15 ppm poids et 100 ppm poids ;

- une teneur en élément silicium comprise 200 ppm poids et 1000 ppm poids.

L'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR peut être issue d'un traitement de pyrolyse thermique, catalytique ou encore être préparée par hydropyrolyse (pyrolyse en présence d'un catalyseur et d'hydrogène).

La fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile de la charge du procédé selon l'invention est une fraction lourde d'hydrocarbures contenant une partie d'au moins 50% poids, de préférence d'au moins 80% poids, ayant une température d'ébullition d'au moins 300°C, de préférence d'au moins 350°C, et de manière encore plus préférée d'au moins 375°C.

- 5 Cette fraction lourde d'hydrocarbures de la charge peut être un pétrole brut, ou provenir du raffinage d'un pétrole brut ou du traitement d'une autre source hydrocarbonée fossile dans une raffinerie.

La fraction lourde d'hydrocarbures de la charge peut être un pétrole brut, un pétrole brut étêté ou peut comprendre, ou être constituée pare, des résidus atmosphériques et/ou de résidus sous-vides issus de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut.

- 10 La fraction lourde d'hydrocarbures de la charge peut aussi être constituée de résidus atmosphérique et/ou sous-vides issus de la distillation atmosphérique et/ou sous-vide d'effluents provenant d'unités de conversion thermique, d'hydrotraitement, d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion.

- De manière préférée, la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge est une fraction lourde d'hydrocarbures contenant une partie d'au moins 50% poids, voire d'au moins 80% poids, ayant une
15 température d'ébullition d'au moins 450°C, de préférence d'au moins 500°C, et de manière encore plus préférée d'au moins 540°C, tel qu'un résidu sous-vide.

- Avantageusement, la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge est constituée d'un ou plusieurs résidus sous-vides. Les résidus sous-vides peuvent venir directement du pétrole brut, soit d'autres unités de raffinage, telles que, entre autres, l'hydrotraitement de résidus, l'hydrocraquage de résidus,
20 et la viscoréduction de résidus. De préférence, les résidus sous-vides sont des résidus sous-vides issus de la colonne de la distillation sous-vide du fractionnement primaire du pétrole brut (dit "straight run", ou « SR » de manière abrégée, selon la terminologie anglo-saxonne).

- La fraction lourde d'hydrocarbures de la charge peut aussi être constituée de coupes aromatiques extraites d'une unité de production de lubrifiants, d'huiles désasphaltées issues d'une unité de
25 désasphaltage aussi appelées DAO (raffinats de l'unité de désasphaltage), d'asphaltes issus d'une unité de désasphaltage (résidus de l'unité de désasphaltage).

- La fraction lourde d'hydrocarbures de la charge peut aussi être constituée d'une huile de décantation ou une huile de recyclage (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 360°C à 550°C), par exemple un effluent de craquage catalytique en lit fluidisé FCC comme une huile lourde de recyclage
30 (HCO pour Heavy cycle Oil en anglais) ou une huile en forme de boue dite « slurry » (SLO pour Slurry Oil en anglais).

La fraction lourde d'hydrocarbures de la charge peut également être une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon (un résidu atmosphérique et/ou un résidu sous-vide issu par exemple du procédé H-Coal®), un distillat sous-vide issu de la liquéfaction directe de charbon, comme par exemple le procédé H-Coal®.

- 5 Toutes ces fractions d'origine fossile peuvent être utilisées pour constituer la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge traitée selon l'invention, seules ou en mélange.

Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures comprend, et peut être constituée de, au moins l'une des charges suivantes, seules ou en mélange : un pétrole brut, un pétrole brut étêté, un résidu atmosphérique ou un résidu sous-vide issu de la distillation atmosphérique ou
10 sous-vide d'un pétrole brut (de préférence issu du fractionnement primaire du pétrole brut), un résidu atmosphérique ou un résidu sous-vide issu de la distillation atmosphérique ou sous-vide obtenu lors d'un procédé de liquéfaction directe du charbon, et de préférence est un résidu sous vide issu de la distillation sous vide d'un pétrole brut (de préférence issu du fractionnement primaire du pétrole brut).

La fraction lourde d'hydrocarbures de la charge traitée selon l'invention contient des impuretés,
15 comme du soufre et de l'azote. Elle peut aussi contenir des impuretés comme des métaux, du carbone de Conradson et des asphaltènes, en particulier des asphaltènes C₇ qui sont insolubles à l'heptane.

Les teneurs en métaux peuvent être supérieures ou égales à 20 ppm en poids, de préférence supérieures ou égales à 100 ppm en poids.

La teneur en soufre peut être supérieure ou égale à 0,1% en poids, voire supérieure ou égale à 0,5 %
20 ou 1% en poids, et peut être supérieure ou égale à 2% en poids.

La teneur en azote est usuellement comprise entre 1 ppm et 8000 ppm poids, plus généralement entre 200 ppm et 8000 ppm poids, par exemple comprise entre 2000 ppm et 8000 ppm poids.

Le taux d'asphaltènes C₇ (composés insolubles à l'heptane selon la norme ASTM D6560, correspondant également à la norme NF T60–115) peut s'élever au minimum à 1% en poids et est souvent supérieur
25 ou égal à 3% en poids (à l'exception d'une fraction lourde d'hydrocarbures comportant essentiellement une DAO). Les asphaltènes C₇ sont des composés connus pour inhiber la conversion de coupes résiduelles, à la fois par leur aptitude à former des résidus hydrocarbonés lourds, communément appelés coke, et par leur tendance à produire des sédiments qui limitent fortement l'opérabilité des unités d'hydrotraitement et d'hydroconversion.

30 La teneur en carbone Conradson peut être supérieure ou égale à 3% en poids, voire d'au moins 5% en poids. La teneur en carbone Conradson est définie par la norme ASTM D482 et représente pour

l'homme du métier une évaluation bien connue de la quantité de résidus de carbone produit après une pyrolyse sous des conditions standards de température et de pression.

Ces teneurs en métaux, soufre, azote, asphaltènes, carbone Conradson de la fraction lourde d'hydrocarbures sont exprimées en % en poids du poids total de la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge.

Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la charge du procédé selon l'invention peut en outre comprendre, à une faible teneur, typiquement entre 1% et 20% poids de la charge, voire entre 1% et 10% ou 5% poids, une fraction d'huile ou de graisse végétale et/ou animale, et/ou une fraction hydrocarbonée issue de procédés de conversion thermique et/ou catalytique de biomasse lignocellulosique, telle qu'une huile produite à partir de biomasse lignocellulosique, selon diverses méthodes de liquéfaction comme la liquéfaction hydrothermale ou la pyrolyse, qui est alors co-traitée avec l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR et la fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile.

Les huiles/grasses d'origine végétale et/ou animale contiennent des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters. Les huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et peuvent être issues des végétaux suivants : colza, tournesol, soja, palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha (pourghère), ricin, coton, arachides, lin, crambe, cette liste n'étant pas limitative. Les huiles d'algues ou de poisson sont également pertinentes. Les huiles /grasses d'origine végétale et/ou animale peuvent être usagées, par exemple des huiles de cuisson usagées. Les grasses animales peuvent être choisies parmi le lard ou les grasses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration.

Le terme « biomasse lignocellulosique » désigne des composés dérivés de plantes ou de leurs sous-produits, et comprend des constituants choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose (polymères glucidiques) et/ou la lignine (polymère aromatique).

Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la charge du procédé selon l'invention ne comporte pas de fraction d'huile ou de graisse végétale et/ou animale, ou de fraction hydrocarbonée issue de procédés de conversion thermique et/ou catalytique de biomasse lignocellulosique telle qu'une huile de pyrolyse de biomasse.

(a) Etape de conditionnement et d'injection de la charge dans le premier réacteur d'hydroconversion

Le procédé selon l'invention comprend une étape (a) de conditionnement et d'introduction de la charge dans une première section d'hydroconversion 20 comportant au moins un premier réacteur en lit bouillonnant ou en lit hybride comprenant un premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion.

Par conditionnement de la charge on entend sa mise dans un état adapté pour l'étape d'hydroconversion b), notamment sa mise à des conditions de température et de pression adaptées à l'hydroconversion dans le premier réacteur d'hydroconversion, un mélange éventuel des fractions huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR et fraction lourde d'hydrocarbures avant l'introduction de la charge dans le réacteur, une élimination d'éventuelles particules solides de la fraction huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR (par filtration, centrifugation, séparation électrostatique, lavage à l'aide d'une solution aqueuse, adsorption, etc.).

En effet, la fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR 102 peut être préalablement mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures 101 de la charge avant l'entrée dans le premier réacteur d'hydroconversion à la première étape d'hydroconversion (b). Dans ce cas, les deux fractions peuvent préalablement être chauffées pour s'assurer qu'elles soient à l'état liquide avant d'être mélangées, au moyen de tout dispositif de chauffage connu de l'homme du métier. Alternativement, seule la fraction lourde d'hydrocarbures 101 peut être chauffée, notamment si la fraction d'huile de pyrolyse est liquide et pompable à la température ambiante. Ce mélange peut être réalisé dans une capacité dédiée 10 tel que représenté à la figure 1, le mélange pouvant être actif (ex. une pompe avec une hélice ou un rotor de turbine) ou pas, ou directement par la connexion des deux conduits transportant les produits. Dans ce dernier cas, l'homogénéité du mélange peut être assurée par la mise en place d'un mélangeur statique en ligne, technologie bien connue de l'homme du métier. Par le mélange de fractions, une charge 114 plus homogène est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion, ce qui est par exemple favorable à une bonne fluidisation du catalyseur, et au bon fonctionnement hydrodynamique du réacteur en général. Il peut aussi permettre l'utilisation d'équipement communs, tels que des fours, des distributeurs de la charge, des mélangeurs d'hydrogène avec la charge par exemple de type en forme de T (« T-mixer » en anglais), pouvant contribuer à diminuer les coûts d'investissements.

Une autre possibilité, représentée à la figure 2, est l'injection séparée de la fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR 102 et de la fraction lourde d'hydrocarbures 101 dans le premier réacteur d'hydroconversion à la première étape d'hydroconversion (b). Ce mode d'injection peut être préféré pour éviter tout problème qui serait lié à une incompatibilité chimique entre les deux fractions (risque de démixtion ou de précipitation d'asphaltes par exemple), ou encore pour éviter un possible encrassement accéléré du four de préchauffage (les fortes teneurs en dioléfinés et oléfinés de l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR peuvent conduire à la formation de gomme).

Selon ces deux modes de réalisations alternatifs, i.e. mélange ou non des fractions avant leur introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la charge, et en particulier la fraction lourde d'hydrocarbures 101 de la charge, est chauffée à une température adaptée pour l'hydroconversion

dans le premier réacteur d'hydroconversion, c'est-à-dire de manière à avantageusement atteindre une température cible dans le premier réacteur d'hydroconversion. On parlera d'étape de préchauffage dans la présente description. On précise que ladite température cible dans le réacteur d'hydroconversion, i.e. la température lors de l'étape d'hydroconversion, n'est généralement pas la température de préchauffage, cette dernière étant classiquement inférieure à la température cible dans le réacteur d'hydroconversion.

Le préchauffage de la fraction lourde d'hydrocarbures est de préférence réalisé à température comprise entre 280°C et 450°C, encore plus préféablement comprise entre 300°C et 400°C, et encore plus préféablement comprise entre 320°C et 365°C.

Ce préchauffage peut également comprendre le chauffage de la fraction d'huile de pyrolyse 102, notamment si ladite fraction est injectée séparément de la fraction 101 dans le premier réacteur d'hydroconversion, cependant de préférence à une température moins élevée que pour la fraction lourde d'hydrocarbures 101. Avantageusement, la fraction d'huile de pyrolyse 102, lorsqu'elle est injectée dans le premier réacteur séparément de la fraction lourde d'hydrocarbures 101, peut être chauffée à une température comprise entre la température ambiante, e.g. 15°C, et 350°C, de préférence entre 100° et 350°C, plus préférentiellement entre 100°C et 250°C, encore plus préférentiellement entre 100°C et moins de 230°C, voire entre 150°C et moins de 200°C.

Dans le cas d'un mélange des deux fractions, le préchauffage peut être réalisé après le mélange, avant ou pendant.

Selon un mode de réalisation où le préchauffage est réalisé de manière séparée pour les fractions 101 et 102, et où les fractions 101 et 102 sont ensuite mélangées, la fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR 102 est préchauffée à une température plus faible que la fraction lourde d'hydrocarbures 101 de manière à limiter la formation de gommages et/ou le cokage des équipements de préchauffe (par exemple des fours et/ou échangeurs de chaleur) du fait de la présence d'oléfines et de dioléfines dans la fraction d'huile de pyrolyse 102. Selon ce mode de réalisation, la température de préchauffe de la fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR 102 est de préférence inférieure à 230°C, de préférence inférieure à 200°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 175°C, et de manière très préférée inférieure ou égale à 100°C. Selon ce mode de réalisation, la fraction lourde 101 peut être préchauffée, avant mélange à la fraction d'huile de pyrolyse 102, à température comprise entre 280°C et 450°C, encore plus préféablement comprise entre 300°C et 400°C, et encore plus préféablement comprise entre 320°C et 365°C.

Selon un autre mode de réalisation où les fractions lourde d'hydrocarbures 101 et d'huile de pyrolyse 102 sont mélangées, la fraction d'huile de pyrolyse 102 est chauffée indirectement par le mélange

avec la fraction lourde d'hydrocarbures 101 (i.e. échange de chaleur entre les deux fractions par mise en contact desdites deux fractions qui ont des températures différentes) qui a été préchauffée de préférence entre 280°C et 450°C, encore plus préférablement comprise entre 300°C et 400°C, et encore plus préférablement comprise entre 320°C et 365°C, de manière qu'une température cible d'hydroconversion puisse ensuite être atteinte dans le premier réacteur d'hydroconversion.

Selon encore un autre mode de réalisation, c'est le mélange des fractions lourde d'hydrocarbures 101 et d'huile de pyrolyse 102 qui est préchauffé, avantageusement à l'aide de moyens de chauffage tels que déjà décrits plus bas (ex : four, échangeurs de chaleurs etc.), de préférence entre 280°C et 450°C, encore plus préférablement comprise entre 300°C et 400°C, et encore plus préférablement comprise entre 320°C et 365°C, de manière qu'une température cible d'hydroconversion puisse ensuite être atteinte dans le premier réacteur d'hydroconversion.

Selon un mode de réalisation, le préchauffage peut en outre comprendre l'échange de calories entre la charge et un flux comportant de l'hydrogène préchauffé (non représenté dans les figures), typiquement ayant une température comprise entre 350°C et 560°C, par exemple d'environ 500°C ou 540°C, de manière qu'une température cible d'hydroconversion puisse ensuite être atteinte dans le premier réacteur d'hydroconversion.

Tout moyen connu d'un homme du métier capable de préchauffer ladite charge peut être utilisé. Il peut être utilisé au moins un four, appelé couramment four de préchauffage, comprenant par exemple au moins un compartiment de chauffage, et/ou des tubes dans lesquels la charge s'écoule, un mélangeur de la charge avec H₂, un type quelconque d'échangeurs de chaleur approprié, par exemple des échangeurs de chaleur tubulaires ou en spirale dans lesquels la charge s'écoule, etc. Avant son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la charge subit une étape de mise en pression pour être adaptée à la pression opérée dans le premier réacteur d'hydroconversion, par exemple à l'aide d'une pompe adaptée. Cette étape de mise en pression est de préférence réalisée avant l'étape de préchauffage.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR 102 peut subir au préalable une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape d'adsorption, pour éliminer des impuretés qui peuvent être naturellement présentes dans les huiles de pyrolyse de plastiques et/ou CSR, notamment pour éliminer des particules solides.

Préalablement à son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la charge peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entraîné 104, par exemple la fraction lourde d'hydrocarbures 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entraîné 104, comme représenté aux figures 1

et 2, de sorte que, lors de la formation d'un catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge.

Le précurseur de catalyseur entraîné 104 peut aussi être mélangé à la fraction d'huile de pyrolyse 102 avant le mélange de cette dernière avec la fraction lourde d'hydrocarbures 101 (non représenté à la figure 1), ou encore être mélangé à la charge 114 formée par le mélange desdites fractions 101 et 102 (non représenté à la figure 2), de la même manière que décrit ci-dessous pour un mélange entre la fraction lourde d'hydrocarbures 101 et le précurseur de catalyseur entraîné 104, si ce n'est que la température de mélange du précurseur de catalyseur et de la fraction d'huile de pyrolyse 102 est de préférence inférieure à 230°C, voire inférieure à 200°C (et dans tous les cas de préférence à une température inférieure à une température à laquelle une partie substantielle du précurseur de catalyseur commence à se décomposer).

Il est précisé qu'au sens de la présente invention, le précurseur de catalyseur, éventuellement dilué, ne fait pas partie de la charge telle que définie plus haut qui comporte la fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR et la fraction lourde d'hydrocarbures.

Le précurseur de catalyseur entraîné peut être choisi parmi tous les précurseurs de catalyseur métallique connus d'un homme de l'art, capables de former un catalyseur dispersé de manière colloïdale ou moléculaire (c'est-à-dire le catalyseur entraîné) en la présence d'hydrogène et/ou de H₂S et/ou d'une quelconque autre source de soufre, et permettant l'hydroconversion de la charge après son injection dans le premier réacteur d'hydroconversion.

Le précurseur de catalyseur est avantageusement un précurseur de catalyseur soluble dans l'huile, contenant au moins un métal de transition.

Le précurseur de catalyseur comprend préféablement un composé ou complexe organométallique soluble dans l'huile.

Le précurseur de catalyseur peut comprendre un composé ou complexe organométallique ou bimétallique soluble dans l'huile comprenant un ou deux des métaux suivants : Mo, Ni, V, Fe, Co ou W, ou des mélanges de tels composés/complexes.

Le précurseur de catalyseur soluble dans l'huile possède préféablement une température de décomposition (température en dessous de laquelle le précurseur de catalyseur est sensiblement stable chimiquement) dans une plage de 100°C à 350°C, plus préféablement dans une plage de 150°C à 300°C, et le plus préféablement dans une plage de 175°C à 250°C.

Le composé ou complexe organométallique soluble dans l'huile est préférablement choisi dans le groupe constitué par le 2-éthylhexanoate de molybdène, le naphtanate de molybdène, le naphtanate de vanadium, l'octoate de vanadium, le molybdène hexacarbonyle, le vanadium hexacarbonyle, et le fer pentacarbonyle. Ces composés sont des exemples non limitatifs de précurseurs de catalyseur solubles dans l'huile.

Plus préférablement, le précurseur de catalyseur comprend du Mo et, par exemple, comprend un composé choisi dans le groupe constitué par le 2-éthylhexanoate de molybdène, le naphtanate de molybdène, et le molybdène hexacarbonyle.

Un précurseur de catalyseur actuellement préféré comprend, ou consiste en, le 2-éthylhexanoate de molybdène (également communément appelé octoate de molybdène). Typiquement, le 2-éthylhexanoate de molybdène contient 15 % en poids de molybdène et possède une température de décomposition ou plage de température de décomposition suffisamment élevée pour éviter une décomposition thermique substantielle lorsqu'il est mélangé avec une fraction lourde d'hydrocarbures à une température inférieure à 250°C.

Un homme de l'art peut choisir un profil de température de mélange qui entraîne le mélange du précurseur choisi, sans décomposition thermique substantielle avant la formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire.

Le précurseur de catalyseur 104, préférablement un précurseur de catalyseur soluble dans l'huile, peut être pré-mélangée avec un flux hydrocarboné de diluant pour former un mélange de précurseur dilué, comme décrit dans les documents US2005/0241991, US10822553 ou US10941353 et rappelé ci-dessous.

Le précurseur de catalyseur 104 peut être pré-mélangé avec un diluant pour former un mélange de précurseur dilué, ledit prémélange étant préférablement réalisé à une température inférieure à une température à laquelle une partie substantielle du précurseur de catalyseur commence à se décomposer, préférablement entre la température ambiante, e.g. 15°C, et 300°C, plus préférablement entre 15°C et 200°C, encore plus préférablement entre 50°C et 200°C, encore plus préférablement comprise entre 75°C et 150°C, et encore plus préférablement entre 75°C et 100°C, et avantageusement pendant une période de temps de 1 seconde à 30 minutes.

Typiquement, le diluant du précurseur de catalyseur peut être une huile hydrocarbonée composée d'hydrocarbures dont au moins 50% en poids, par rapport au poids total de l'huile hydrocarbonée, ont une température d'ébullition comprise entre 180°C et 540°C. Des exemples de diluants hydrocarbonés appropriés pour la dilution du précurseur comprennent, sans s'y limiter, un gazole sous vide connu sous le nom de « VGO » (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 360°C à 524°C), une huile

de décantation ou une huile de recyclage (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 360°C à 550°C), par exemple un effluent de craquage catalytique en lit fluidisé FCC comme une huile lourde de recyclage (HCO pour Heavy cycle Oil en anglais) ou une huile légère de recyclage (LCO pour Light Cycle Oil en anglais), une huile de pyrolyse provenant d'un hydrocraqueur, un gazole léger (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 200°C à 360°C), des résidus atmosphériques, des résidus sous vide (qui possèdent typiquement une plage d'ébullition de supérieure ou égale à 524°C), des huiles désasphaltées, et des résines. Le diluant du précurseur de catalyseur est préférablement un résidu atmosphérique, un résidu sous vide, un VGO.

Ensuite, le précurseur dilué peut être mélangé avec la fraction lourde d'hydrocarbures 101, préférablement à une température entre la température ambiante, e.g. 15°C, et 300°C, et avantageusement pendant une période de temps de 1 seconde à 30 minutes, de préférence de 1 seconde à 10 minutes, et encore plus préférablement dans une plage de 2 secondes à 3 minutes. Dans la présente description, un temps de mélange (ou temps de séjour pour le mélange) de 1 seconde comprend un mélange instantané.

Le rapport massique de précurseur de catalyseur 104 sur diluant d'huile hydrocarboné est préférablement dans une plage d'environ 1 : 500 à environ 1 : 1, plus préférablement dans une plage d'environ 1 : 150 à environ 1 : 2, et encore plus préférablement dans une plage d'environ 1 : 100 à environ 1 : 5 (e.g. 1 : 100, 1 : 50, 1 : 30, ou 1 : 10).

Sans mélange avec un diluant, il est préférable de s'assurer de mélanger les composants pendant un temps suffisant pour mélanger complètement/intimement le précurseur de catalyseur dans la fraction lourde d'hydrocarbures avant la formation du catalyseur entraîné. Cependant, un temps de mélange long, par exemple un mélange de 24 heures, peut engendrer pour certaines opérations industrielles un coût rédhibitoire.

Le prémélange du précurseur de catalyseur 104 avec un diluant hydrocarboné facilite grandement le mélange de manière complète et intime du précurseur dans la fraction lourde d'hydrocarbures, particulièrement dans la période de temps relativement courte requise pour que des opérations industrielles à grande échelle soient économiquement viables.

Le précurseur dilué est de préférence combiné avec la fraction lourde d'hydrocarbures et mélangé pendant un temps suffisant et de manière à disperser le précurseur de catalyseur dans toute la fraction lourde afin que le précurseur de catalyseur soit complètement/intimement mélangé avec la fraction lourde d'hydrocarbures. Afin d'obtenir un mélange suffisant avant formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire, le précurseur dilué et la fraction lourde sont plus préférablement mélangés pendant une période de temps dans une plage de 1 seconde à 10 minutes, et encore plus préférablement dans

une plage de 2 secondes à 3 minutes. L'augmentation de la vigueur et/ou de l'énergie de cisaillement du procédé de mélange réduit généralement le temps requis pour effectuer un mélange complet/intime. Des exemples d'appareils de mélange qui peuvent être utilisés pour effectuer un mélange complet/intime du précurseur de catalyseur 104 et de la charge lourde d'hydrocarbures 101 comprennent, sans s'y limiter, un mélange à cisaillement élevé tel qu'un mélange créé dans une pompe avec une hélice ou un rotor de turbine, des mélangeurs en ligne statiques multiples, des mélangeurs en ligne statiques multiples en combinaison avec des mélangeurs en ligne à cisaillement élevé, des mélangeurs en ligne statiques multiples en combinaison avec des mélangeurs en ligne à cisaillement élevé, des mélangeurs en ligne statiques multiples en combinaison avec des mélangeurs en ligne à cisaillement élevé suivis par un pompage de recirculation dans la cuve tampon, des combinaisons des appareils ci-dessus suivies par une ou plusieurs pompes centrifuges multi-étagées.

La fraction lourde d'hydrocarbures 101 et le précurseur dilué sont préférablement mélangés et conditionnés à une température dans une plage de 50°C à 200°C, plus préférablement dans une plage de 75°C à 175°C. Préférablement, la pression manométrique est comprise entre 0 MPa et 25 MPa, plus préférablement comprise entre 0,01 MPa et 5 MPa.

Dans les conditions opératoires du réacteur d'hydroconversion à l'étape d'hydroconversion (b), le précurseur de catalyseur 104 est totalement décomposé et le métal du précurseur s'est combiné avec du soufre (e.g. H_2S dissous présent dans la charge, ou H_2S contenu dans de l'hydrogène recyclé au réacteur d'hydroconversion, ou soufre provenant de molécules organiques soufrées présentes dans la charge ou éventuellement introduites préalablement dans la charge) pour donner le catalyseur colloïdal ou moléculaire.

La concentration en métal du catalyseur, préférablement en Mo, dans la charge est préférablement comprise entre 5 ppm et 500 ppm en poids de la charge, plus préférablement comprise entre 10 ppm et 300 ppm en poids, plus préférablement comprise entre 10 ppm et 175 ppm en poids, encore plus préférablement comprise entre 10 ppm et 75 ppm en poids, et encore plus préférablement comprise entre 10 ppm et 50 ppm en poids.

Préférablement, le catalyseur colloïdal ou moléculaire comprend, ou est constitué par, du disulfure de molybdène.

Il a été décrit ci-dessus que la fraction d'huile de pyrolyse 102 est introduite, mélangée ou non à la fraction lourde d'hydrocarbures 101, dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20. Cependant, la première étape d'hydroconversion peut comprendre plusieurs réacteurs d'hydroconversion en série, et la fraction d'huile de pyrolyse 102 peut être

introduite dans un réacteur d'hydroconversion en aval du premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20 sans sortir du cadre de la présente invention.

(b) première étape d'hydroconversion

La charge est introduite, que les fractions qui la composent soient séparées (101 et 102) ou mélangées (114) selon l'étape (a), dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, conjointement avec de l'hydrogène (flux non représenté). Ledit premier réacteur comprend un premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion.

La première étape d'hydroconversion (b) est réalisée dans des conditions permettant d'obtenir un premier effluent hydroconverti 105. Ledit premier effluent hydroconverti 105 contient les produits de conversion, notamment ledit premier effluent a une teneur réduite (par rapport à la charge) en hydrocarbures ayant un point d'ébullition d'au moins 300°C, ou d'au moins 350°C, 375°C, 450°C, 500°C, ou encore 540°C selon la nature de la charge. Ledit premier effluent hydroconverti 105 peut également avoir une teneur réduite, par rapport à la charge, en soufre, et/ou en métaux, et/ou en silicium, et/ou en composés halogénés (e.g. en chlore), et/ou en azote, et/ou en carbone Conradson, et/ou en asphaltènes, selon les réactions mises en œuvre dans le premier réacteur d'hydroconversion et la composition de la charge. En particulier, ledit premier effluent hydroconverti 105 peut avantageusement avoir une teneur réduite, par rapport à la charge, en soufre, en métaux, en silicium, en composés halogénés (e.g. chlore), en azote, en carbone Conradson, et en asphaltènes.

La teneur en silicium et/ou en composés halogénés (e.g. chlore) du premier effluent hydroconverti 105 obtenu à l'issue de l'étape b) est avantageusement réduite par rapport à celle des mêmes impuretés (i.e. silicium et/ou en composés halogénés comme le chlore) comprises dans la charge. De préférence, le premier effluent hydroconverti 105 comporte une fraction liquide (fraction PI+) ayant :

- une teneur en silicium inférieure ou égale à 5 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 2 ppm poids, voire inférieure ou égale à 1 ppm poids, par rapport au poids total de ladite partie liquide du premier effluent hydroconverti 105, et/ou
- une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 5 ppm poids, voire inférieure ou égale à 2 ppm poids ou même 1 ppm poids, par rapport au poids total de ladite partie liquide du premier effluent hydroconverti 105.

L'étape (b) est opérée de préférence sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, plus préférentiellement entre 5 MPa et 25 MPa, et de manière encore plus préférée, entre 6 MPa et 20 MPa, à une température comprise entre 300°C et 550°C, plus préférentiellement comprise entre 350°C et 500°C, d'une manière préférée comprise entre 370°C et 450°C, et encore plus préférentiellement comprise entre 405°C et 450°C, voire entre 410°C et 450°C.

La vitesse spatiale horaire (VVH) est de préférence comprise entre $0,05 \text{ h}^{-1}$ et 10 h^{-1} (VVH par rapport au volume de chaque réacteur). La vitesse spatiale horaire (VVH), encore appelée vitesse volumique horaire (liquid hourly space velocity « LHSV » ou hourly space velocity « HSV » selon la terminologie anglo-saxonne), est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de la charge liquide (envoyée à l'étape d'hydroconversion) et le volume de chaque réacteur d'hydroconversion. Selon une mise en œuvre préférée, la VVH est comprise entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 10 h^{-1} , plus préférentiellement entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 5 h^{-1} , de manière encore plus préférée comprise entre $0,15 \text{ h}^{-1}$ et 2 h^{-1} , et de manière encore plus préférée comprise entre $0,15 \text{ h}^{-1}$ et 1 h^{-1} .

Selon une autre mise en œuvre, la VVH globale, c'est-à-dire le débit de charge liquide envoyé à l'étape b) par rapport au volume de l'ensemble des réacteurs si plusieurs réacteurs d'hydroconversion sont mis en œuvre à l'étape b), est comprise entre $0,05 \text{ h}^{-1}$ et $0,09 \text{ h}^{-1}$.

La quantité d'hydrogène mélangée à la charge est de préférence comprise entre 50 et 5000 normaux mètres cube (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge liquide, de manière préférée entre $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ et $2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ et de manière très préférée entre $200 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ et $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

La première section d'hydroconversion 20 comprend un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant ou hybride, contenant au moins un premier catalyseur supporté d'hydroconversion, les réacteurs pouvant être disposés en série et/ou en parallèle. À cette étape, au moins un premier catalyseur d'hydroconversion supporté est donc maintenu dans le ou les réacteurs. Selon un ou plusieurs modes de réalisation de l'invention, la première section d'hydroconversion 20 comporte un ou plusieurs réacteurs d'hydroconversion, qui peuvent être en série et/ou en parallèle, fonctionnant en lit bouillonnant, comme utilisés pour le procédé H-Oil® tel que décrit, par exemple, dans les brevets US4521295 ou US4495060 ou US4457831 ou US4354852, dans l'article Aiche, Mars 19-23, 1995, Houston, Texas, article numéro 46d, "Second generation ebullated bed technology", ou dans le chapitre 3.5 "Hydroprocessing and Hydroconversion of Residue Fractions" de l'ouvrage "Catalysis by Transition Metal Sulphides", Éditions Technip, 2013. Selon cette ou ces mises en œuvre, chaque réacteur est opéré en lit fluidisé dit lit bouillonnant. Chaque réacteur comporte avantageusement une pompe de recirculation qui rend possible le fait de maintenir le catalyseur solide supporté poreux en un lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie d'une fraction liquide soutirée au niveau de la partie supérieure du réacteur et réinjectée au niveau de la partie inférieure du réacteur.

Le réacteur à lit bouillonnant comporte préférentiellement au moins un orifice d'entrée situé au niveau ou à proximité de la partie inférieure du réacteur par lequel la charge est introduite conjointement avec l'hydrogène, et en particulier deux orifices d'entrée dans le cas où la fraction d'huile de pyrolyse 102 de la charge est introduite séparément à la fraction lourde d'hydrocarbures 101, et un orifice de

sortie au niveau ou à proximité de la partie supérieure du réacteur par lequel le premier effluent hydroconverti 105 est soutiré. Le réacteur comprend en outre de préférence une entrée et une sortie pour le catalyseur supporté comme déjà décrit précédemment en lien avec les moyens d'injection et de soutirage du catalyseur supporté. Le réacteur à lit bouillonnant comporte en outre une zone de catalyseur expansé comprenant le catalyseur supporté poreux. Le réacteur à lit bouillonnant comprend également une zone exempte de catalyseur supporté inférieure située en dessous de la zone de catalyseur expansé, et une zone exempte de catalyseur supporté supérieure située au-dessus de la zone de catalyseur expansé. La charge dans le réacteur à lit bouillonnant recircule de manière continue depuis la zone exempte de catalyseur supporté supérieure jusqu'à la zone exempte de catalyseur supporté inférieure au moyen d'un conduit de recycle en communication avec une pompe d'ébullition. Au niveau de la partie supérieure du conduit de recycle se trouve de préférence une coupelle recycle en forme d'entonnoir par laquelle la charge est aspirée depuis la zone exempte de catalyseur supporté supérieure. La charge recyclée interne est mélangée avec de la charge « fraîche » et de l'hydrogène gazeux supplémentaire.

Le premier catalyseur supporté d'hydroconversion utilisé dans la première étape d'hydroconversion (b) peut contenir un ou plusieurs éléments des groupes 4 à 12 du tableau périodique des éléments, qui peuvent être déposés sur un support ou pas. On peut avantageusement utiliser un catalyseur comprenant un support amorphe, tels que de la silice, de l'alumine, de la silice-alumine, du dioxyde de titane ou des combinaisons de ces structures, et de manière très préférée de l'alumine.

Le premier catalyseur supporté peut contenir au moins un métal du groupe VIII non-noble choisi parmi le nickel et le cobalt, et de préférence le nickel, ledit élément du groupe VIII étant de préférence utilisé en association avec au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, et de préférence le métal du groupe VIB est le molybdène.

Dans la présente description, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Avantageusement, le premier catalyseur supporté d'hydroconversion utilisé dans la première étape d'hydroconversion (b) comprend un support alumine et au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, de préférence le nickel, et au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, de préférence le molybdène. De préférence, le premier catalyseur supporté d'hydroconversion comprend le nickel en tant qu'élément du groupe VIII et le molybdène en tant qu'élément du groupe VIB.

La teneur en métal du groupe VIII non-noble, en particulier en nickel, est avantageusement comprise entre 0,5 % à 10 % exprimée en poids d'oxyde de métal (en particulier de NiO), et de préférence entre 1 % à 6 % poids, et la teneur en métal du groupe VIB, en particulier en molybdène, est avantageusement comprise entre 1 % et 30 % exprimée en poids d'oxyde du métal (en particulier de trioxyde de molybdène MoO₃), et de préférence entre 4 % et 20 % poids. Les teneurs en métaux sont exprimées en pourcentage poids d'oxyde de métal par rapport au poids du catalyseur.

Ce premier catalyseur supporté est avantageusement utilisé sous forme d'extrudés ou de billes. Les billes possèdent, par exemple, un diamètre compris entre 0,4 mm et 4,0 mm. Les extrudés possèdent, par exemple, une forme cylindrique dotée d'un diamètre compris entre 0,5 mm et 4,0 mm et une longueur comprise entre 1 mm et 5 mm. Les extrudés peuvent également être des objets d'une forme différente telle que des trilobes, des tétralobes réguliers ou irréguliers, ou d'autres multilobes. Des catalyseurs supportés poreux d'autres formes peuvent également être utilisés. La taille de ces différentes formes de catalyseurs supportés poreux peut être caractérisée au moyen du diamètre équivalent. Le diamètre équivalent est défini comme six fois le rapport entre le volume de la particule et la superficie externe de la particule. Le catalyseur supporté poreux, utilisé sous forme d'extrudés, de billes ou d'autres formes, possède ainsi un diamètre équivalent compris entre 0,4 mm et 4,4 mm. Ces catalyseurs sont bien connus de l'homme du métier.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation de l'invention, la première section d'hydroconversion comporte un ou plusieurs réacteurs à lit hybride (i.e. lits hybrides bouillonnant-entraînés), comportant simultanément au moins un premier catalyseur supporté d'hydroconversion qui est maintenu dans le réacteur et au moins un catalyseur entraîné qui entre dans le réacteur avec la charge et qui est entraîné en dehors du réacteur avec les effluents. Dans ce cas, comme déjà décrit plus haut en relation avec l'étape (a), un précurseur de catalyseur entraîné a été introduit avant l'injection de la charge dans le premier réacteur d'hydroconversion, et un catalyseur colloïdal ou moléculaire, aussi appelé catalyseur dispersé, entraîné ou slurry, a pu se former en amont ou se former in situ dans le réacteur d'hydroconversion à lit hybride. Ces catalyseurs entraînés sont bien connus de l'homme du métier.

Le réacteur à lit hybride comprend une phase solide qui comporte un catalyseur supporté poreux sous la forme d'un lit expansé, une phase hydrocarbonée liquide comprenant la charge contenant le catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans celle-ci, et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène.

Le réacteur à lit hybride est un réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant tel que décrit plus haut, mais comprenant, en plus du catalyseur supporté poreux sous la forme d'un lit expansé maintenu dans

le réacteur, le catalyseur moléculaire ou colloïdal entraîné hors du réacteur avec l'effluent liquide hydroconverti 105.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le fonctionnement du réacteur d'hydroconversion à lit hybride est basé sur celui du réacteur à lit bouillonnant déjà décrit, et implique en plus que le catalyseur colloïdal ou moléculaire est dispersé dans toute la charge dans le réacteur à lit hybride, y compris à la fois dans la zone de catalyseur expansé et dans les zones exemptes de catalyseur supporté, et donc disponible pour stimuler des réactions de valorisation dans ce qui constitue des zones exemptes de catalyseur dans des réacteurs à lit bouillonnant conventionnels.

La présence de catalyseur colloïdal ou moléculaire dans le réacteur à lit hybride fournit une activité d'hydrogénation catalytique supplémentaire, à la fois dans la zone de catalyseur expansé, dans le conduit de recycle, et dans les zones exemptes de catalyseur supporté inférieure et supérieure. Le coiffage de radicaux libres à l'extérieur du catalyseur supporté poreux minimise la formation de sédiments et de précurseurs de coke, qui sont souvent responsables de la désactivation du catalyseur supporté. Ceci peut permettre une réduction de la quantité de catalyseur supporté poreux qui aurait été sinon requise pour mettre en œuvre une réaction d'hydroconversion souhaitée. Ceci peut également réduire le rythme auquel le catalyseur supporté poreux doit être soutiré et réapprovisionné. L'utilisation d'un catalyseur colloïdal ou moléculaire dans un réacteur à lit hybride peut également permettre d'opérer l'hydroconversion à des températures plus élevées que dans le cas d'un réacteur à lit bouillonnant (catalyseur(s) supporté(s) seul(s), sans catalyseur entraîné), tout en restant dans les gammes de température données plus haut pour l'étape (b).

Dans une des mises en œuvre du procédé selon l'invention, il peut être utilisé un premier catalyseur supporté d'hydroconversion différent dans chaque réacteur de la première section d'hydroconversion, le catalyseur supporté propre à chaque réacteur étant adapté à la charge envoyée dans ce réacteur. Dans une des mises en œuvre du procédé selon l'invention, il est utilisé plusieurs types de premier catalyseur supporté dans chaque réacteur.

Comme cela est connu, et par exemple décrit dans le brevet FR3033797, le premier catalyseur supporté d'hydroconversion, lorsqu'il est usagé, peut être en partie remplacé par du catalyseur supporté frais, et/ou du catalyseur supporté usagé mais d'activité catalytique supérieure au catalyseur supporté usagé à remplacer, et/ou du catalyseur supporté régénéré, et/ou du catalyseur supporté réjuvené (catalyseur issu d'une zone de réjuvenation dans laquelle on élimine la majeure partie des métaux déposés, avant d'envoyer le catalyseur usé et réjuvené dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme augmentant ainsi l'activité du catalyseur), par soutirage du catalyseur supporté usagé de préférence en bas du réacteur, et par introduction du

catalyseur supporté de remplacement soit en haut, soit en bas du réacteur. Ce remplacement de catalyseur supporté usagé est réalisé de préférence à intervalle de temps régulier, et de manière préférée par bouffée ou de façon quasi continue. Ce soutirage et ce remplacement sont effectués à l'aide d'un dispositif de soutirage et d'injection permettant avantageusement le fonctionnement continu de cette étape d'hydroconversion.

Par ce fonctionnement de soutirage/injection du catalyseur supporté, il n'est donc pas nécessaire d'arrêter l'unité pour changer le catalyseur usagé, ni d'augmenter les températures de réaction le long du cycle pour compenser la désactivation. De plus, le fait de travailler à des conditions opératoires constantes permet d'obtenir des rendements et des qualités de produits constants le long du cycle.

Aussi, du fait que le catalyseur supporté est maintenu en agitation par un recyclage important de liquide, la perte de charge sur le réacteur reste faible et constante, et les exothermes de réaction sont rapidement moyennés sur le lit catalytique, qui est donc presque isotherme et ne nécessite pas par exemple l'injection de flux de refroidissement (« quenches » en anglais). Un des aspects primordiaux de l'invention réside dans la capacité du réacteur d'hydroconversion fonctionnant en lit bouillonnant ou hybride bouillonnant-entraîné à poursuivre la conversion de l'huile de pyrolyse en produits plus légers grâce à la combinaison d'une température élevée et de la présence d'un catalyseur qui permet l'hydrogénation des molécules insaturées (oléfines ou aromatiques). Le co-traitement d'huile de pyrolyse permet ainsi d'améliorer le rendement de certaines coupes obtenues dans l'effluent hydroconverti, en particulier la coupe essence.

Un autre avantage de l'invention, lié à l'utilisation d'un réacteur d'hydroconversion fonctionnant en lit bouillonnant ou hybride bouillonnant-entraîné pour le co-traitement d'huile de pyrolyse, est de capter les impuretés comme le silicium ou les métaux grâce au catalyseur supporté. Cela permet d'obtenir des produits pauvres en impuretés et qui peuvent ainsi être plus facilement traités dans des procédés aval comme des procédés d'hydrotraitement en lit fixe par exemple. L'avantage du lit bouillonnant ou hybride bouillonnant-entraîné est que le catalyseur supporté est remplacé en continu et qu'il est aisé de compenser une désactivation plus sévère en augmentant le remplacement catalytique si nécessaire, notamment dans le cas d'une huile de pyrolyse fortement chargée en impuretés.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque l'étape (b) est mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs à lit hybride, la charge ou le précurseur de catalyseur entraîné peuvent être pré-mélangés avec un additif organique, avant que la charge soit introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, notamment afin de minimiser l'encrassement des installations avant l'hydroconversion dans le(s) réacteur(s) à lit hybride. Sans être lié à une quelconque théorie, l'additif organique, en mélange avec la charge, permet une meilleure solubilité du précurseur de catalyseur entraîné dans la charge, évitant ou réduisant l'encrassement en

particulier dû à des dépôts métalliques dans les installations en amont du réacteur d'hydroconversion, comme dans les dispositifs de chauffage, et améliorant ainsi la dispersion du catalyseur entraîné, générant ainsi une disponibilité accrue des sites actifs métalliques, favorisant l'hydrogénation de radicaux libres qui sont des précurseurs de coke et de sédiments, et générant une réduction substantielle de l'encrassement des installations. Ledit additif organique, qui n'est ni un catalyseur ni un précurseur de catalyseur (e.g. il ne contient pas de métal), possède au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou au moins une fonction anhydride d'acide. Il comprend de préférence au moins 6, voire au moins 8 atomes de carbone, et plus préférablement au moins 8 atomes de carbone. Selon un mode de réalisation, il comprend 8 atomes de carbone. Par exemple, l'additif organique peut être l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide naphtéinique, l'acide caprylique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'octanoate d'éthyle, le 2-éthylhexanoate d'éthyle, le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, le 2-éthylhexanoate de benzyle, l'adipate de diéthyle, l'adipate de diméthyle, l'adipate de bis(2-éthylhexyle), le pimélate de diméthyle, le subérate de diméthyle, le subérate de monométhyle, l'anhydride hexanoïque, l'anhydride caprylique, et leurs mélanges. L'additif organique est préférablement ajouté lors de l'étape de mélange de sorte que le rapport molaire d'additif organique sur le métal/les métaux actif(s) de la composition de précurseur de catalyseur (e.g. le Mo) soit compris entre 0,1 : 1 et 20 : 1, plus préférablement compris entre 0,75 : 1 et 7 : 1, et encore plus préférablement compris entre 1 : 1 et 5 : 1.

(c) étape de séparation intermédiaire optionnelle

Selon un ou plusieurs modes de réalisation préférés, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de séparation (c), qui sépare une partie, ou la totalité, du premier effluent hydroconverti 105, pour produire au moins deux coupes, dont une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C.

La ou les autres coupes sont une ou des coupes légère(s) et intermédiaire(s). La coupe légère ainsi séparée contient principalement des gaz (H_2 , HCl, H_2S , NH_3 , et C_1 - C_4), du naphta (ou essence, coupe qui bout à une température inférieure à 150°C), du kérosène (ou gazole, coupe qui bout entre 150°C et 250°C), et au moins une partie du diesel (fraction qui bout entre 250°C et 375°C). La coupe légère peut ensuite être envoyée au moins partiellement à une unité de fractionnement (non représentée dans les figures) où les gaz légers sont extraits de ladite coupe légère, par exemple par passage à travers un ballon de détente. Cette unité de fractionnement peut être celle de l'étape de fractionnement (e), notamment dans le cas où une deuxième étape d'hydroconversion (d) est mise en œuvre. L'hydrogène gazeux ainsi récupéré, qui peut avoir été envoyé à une installation de purification et de compression, peut avantageusement être recyclé à la première étape d'hydroconversion (b), et/ou à la deuxième

étape d'hydroconversion (d) si elle est mise en œuvre. L'hydrogène gazeux récupéré peut également être utilisé dans d'autres installations de la raffinerie.

L'étape de séparation optionnelle (c) est mise en œuvre dans une section de séparation (non représentée dans les figures), qui comprend tout moyen de séparation connu d'un homme de l'art.

- 5 Ladite section de séparation peut comprendre un ou plusieurs ballons de détente agencés en série, et/ou une ou plusieurs colonnes de stripage de vapeur et/ou à l'hydrogène, et/ou une colonne de distillation atmosphérique, et/ou une colonne de distillation sous vide, et est préférentiellement constituée d'un unique ballon de détente, communément appelé « séparateur chaud ». La section de séparation peut également comprendre des moyens de lavage de la coupe légère contenant
10 principalement des gaz par contact avec une solution aqueuse.

- Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de séparation optionnelle (c) comporte un séparateur chaud opéré à une température supérieure ou égale à 300°C, voire 350°C, de manière à éviter la formation de sels de chlorure d'ammonium dans la phase liquide ; la phase gaz du séparateur chaud ou au moins une des phases issues de la séparation ultérieure de la phase gaz du séparateur chaud,
15 est avantageusement mise en contact avec de l'eau ou une solution aqueuse basique (solution de soude, d'amine(s) par exemple) en vue d'éliminer au moins en partie le chlorure d'hydrogène (HCl) et/ou de dissoudre au moins partie les sels de chlorure d'ammonium. Les équipements ou ballons de séparation peuvent comprendre en fond une zone permettant la décantation séparée d'une fraction hydrocarbonée et d'une fraction aqueuse comportant de sels de chlorures, ou encore comprendre une
20 colonne de lavage des gaz par mise en contact avec de l'eau ou une solution basique.

(d) deuxième étape d'hydroconversion optionnelle

- Selon un ou plusieurs modes de réalisation préférés (non représentés dans les figures), le procédé comprend en outre une deuxième étape d'hydroconversion, dans au moins un deuxième réacteur à lit bouillonnant ou à lit hybride comprenant un deuxième catalyseur supporté poreux, en présence
25 d'hydrogène, d'une partie ou de la totalité du premier effluent 105 résultant de l'étape (b), ou optionnellement de la coupe lourde issue de l'étape (c). Cette deuxième étape d'hydroconversion est opérée de manière à produire un deuxième effluent hydroconverti. Ledit deuxième effluent hydroconverti contient avantageusement une quantité plus importante de produits de conversion que le premier effluent hydroconverti 105, et notamment une teneur encore plus réduite en hydrocarbures
30 ayant un point d'ébullition d'au moins 300°C, ou d'au moins 350°C, 375°C, 450°C, 500°C, ou encore 540°C selon la nature de la charge. Le deuxième effluent hydroconverti peut être doté d'un résidu de carbone Conradson encore réduit par rapport au premier effluent hydroconverti 105, et éventuellement d'une quantité encore réduite de soufre, et/ou d'azote, et/ou de métaux, et/ou de silicium, et/ou de composés halogénés (e.g. chlore) et/ou d'asphaltènes.

En particulier, ledit deuxième effluent hydroconverti peut avantageusement avoir une teneur réduite, par rapport au premier effluent hydroconverti 105 et/ou par rapport à la charge, en soufre, en métaux, en silicium, en composés halogénés (e.g. chlore), en azote, en carbone Conradson, et en asphaltènes. La teneur en silicium et/ou en composés halogénés (e.g. chlore) du deuxième effluent hydroconverti
5 obtenu à l'issue de l'étape d) est avantageusement réduite par rapport à celle des mêmes impuretés (i.e. silicium et/ou en composés halogénés comme le chlore) comprises dans le premier effluent hydroconverti 105 et/ou dans la charge.

De préférence, le deuxième effluent hydroconverti comporte une fraction liquide (fraction PI+) ayant :
- une teneur en silicium inférieure ou égale à 5 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 2 ppm
10 poids, voire inférieure ou égale à 1 ppm poids, par rapport au poids total de ladite partie liquide du deuxième effluent hydroconverti, et/ou
- une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 5 ppm poids, voire inférieure ou égale à 2 ppm poids ou même 1 ppm poids, par rapport au poids total de ladite partie liquide du deuxième effluent hydroconverti.

15 La deuxième étape d'hydroconversion est réalisée d'une manière similaire à ce qui a été décrit pour la première étape d'hydroconversion (b), et n'est pas répété ici. Ceci s'applique notamment aux conditions d'opération, aux équipements utilisés, aux catalyseurs supportés poreux d'hydroconversion utilisés, à l'exception des précisions mentionnées ci-dessous.

Comme pour la première étape d'hydroconversion (b), la deuxième étape d'hydroconversion est
20 réalisée dans au moins un deuxième réacteur à lit bouillonnant ou hybride. Elle est de préférence réalisée dans un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant si la première étape d'hydroconversion est aussi réalisée dans un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant, et elle est de préférence réalisée dans un ou plusieurs réacteurs à lit hybride si la première étape d'hydroconversion est réalisée dans un ou plusieurs réacteurs à lit hybride.

25 Dans cette deuxième étape d'hydroconversion, les conditions d'opération peuvent être similaires ou différentes de celles dans l'étape d'hydroconversion (d), la température restant dans la plage comprise entre 405°C et 550°C, préférablement entre 405°C et 500°C, plus préférablement entre 405°C et 450°C, et la quantité d'hydrogène introduite dans le réacteur reste dans la plage comprise entre 50 Nm³/m³ et 5 000 Nm³/m³ de charge liquide, préférablement entre 100 Nm³/m³ et 3 000 Nm³/m³, et encore plus
30 préférablement entre 200 Nm³/m³ et 2 000 Nm³/m³. Les autres paramètres de pression et de VVH sont dans des plages identiques à celles décrites pour l'étape hydroconversion (d).

La température d'opération à la deuxième étape d'hydroconversion (d) peut être supérieure à la température d'opération à la première étape d'hydroconversion (b). Cela peut permettre une

conversion plus complète de la charge non encore convertie. L'hydroconversion de produits liquides issus de la première étape d'hydroconversion et la conversion de la charge sont accentuées, ainsi que les réactions d'hydrotraitement comme l'hydrodésulfuration et d'hydrodézotation, entre autres. Les conditions opératoires sont choisies pour minimiser la formation de solides (e.g. du coke).

- 5 Le deuxième catalyseur supporté poreux d'hydroconversion utilisé dans le deuxième réacteur d'hydroconversion peut être le même que celui utilisé dans le ou les premiers réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, ou peut être un autre catalyseur supporté poreux également approprié pour l'hydroconversion de la charge traitée, tel que défini pour le premier catalyseur supporté utilisé dans la première étape hydroconversion (b).
- 10 Il a été décrit à l'étape (a) que la fraction d'huile de pyrolyse 102 de la charge est introduite, mélangée ou non à la fraction lourde d'hydrocarbures 101, dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20. Cependant, la fraction d'huile de pyrolyse 102 peut être introduite dans un réacteur d'hydroconversion de la deuxième section d'hydroconversion 20 sans sortir du cadre de la présente invention.

15 **(e) étape de fractionnement**

Le premier effluent hydroconverti 105 issu de l'étape d'hydroconversion (b), ou issu de la deuxième étape d'hydroconversion (d) si une telle étape est mise en œuvre, subit ensuite au moins en partie une étape de fractionnement (e) dans une section de fractionnement 30.

- Cette étape de fractionnement (e) sépare une partie ou la totalité dudit effluent hydroconverti en
- 20 plusieurs fractions dont au moins un produit liquide lourd 106b bouillant majoritairement à une température supérieure à 350°C, de préférence supérieure à 500°C et de manière préférée supérieure à 540°C. Le produit liquide lourd 106b contient une partie bouillant à une température supérieure à 540°C, appelée fraction résiduelle (ou résidu sous vide), qui est la partie non convertie. Le produit liquide lourd 106b peut contenir une partie de la fraction gazole bouillant entre 250°C et 375°C et une
- 25 partie bouillant entre 375°C et 540°C (aussi appelée distillat sous vide).

Cette étape de fractionnement produit donc au moins deux produits dont le produit liquide lourd 106b tel que décrit ci-dessus, le ou les autres produits 106a étant des coupes légère et intermédiaire(s).

La section de fractionnement 30 comprend tout moyen de séparation connu par l'homme du métier.

- La section de fractionnement 30 peut ainsi comprendre un ou plusieurs équipements de séparation
- 30 suivants : un ou plusieurs ballons de flash disposés en série, et de préférence un enchaînement d'au moins deux ballons de flash successifs, une ou plusieurs colonnes de stripage à la vapeur et/ou à l'hydrogène, une colonne de distillation atmosphérique, une colonne de distillation sous vide.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, cette étape de fractionnement (e) est réalisée par un enchaînement d'au moins deux ballons de flash successifs.

Selon un ou plusieurs autres modes de réalisation, cette étape de fractionnement (e) est réalisée par une ou plusieurs colonnes de stripage à la vapeur et/ou à l'hydrogène.

- 5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation préférés, cette étape de fractionnement (e) est réalisée par une colonne de distillation atmosphérique, et plus préférentiellement par une colonne de distillation atmosphérique et une colonne sous vide recevant le résidu atmosphérique.

10 Selon le ou les modes de réalisation les plus préférés, cette étape de fractionnement (e) est réalisée par un ou plusieurs ballons de flash, une colonne de distillation atmosphérique et une colonne sous vide recevant le résidu atmosphérique. Cette configuration permet de réduire la taille d'un éventuel désasphalteur en aval, minimisant ainsi les coûts d'investissement et les coûts opératoires.

15 La section de fractionnement 30 peut également recevoir, en plus d'une partie ou de la totalité de l'effluent liquide hydroconverti, un ou plusieurs effluents supplémentaires tels qu'une ou plusieurs charges d'hydrocarbures externes au procédé (par ex. des distillats atmosphériques et/ou sous vide, des résidus atmosphériques et/ou sous vide), une partie de la coupe lourde issue de l'étape de séparation (c) si elle est mise en œuvre, une partie d'une ou de plusieurs des coupes intermédiaires issues de l'étape de fractionnement (e), une partie d'une DAO ou d'une fraction légère ou lourde d'une DAO si une étape de désasphaltage (f1) est réalisée. La section de fractionnement 30 peut également comprendre des moyens de lavage d'une ou plusieurs produits séparés par contact avec une solution aqueuse.

20

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de fractionnement (e) comporte un séparateur chaud opéré à une température supérieure ou égale à 300°C, voire 350°C, de manière à éviter la formation de sels de chlorure d'ammonium dans la phase liquide ; la phase gaz du séparateur chaud ou au moins une des phases issues de la séparation ultérieure de la phase gaz du séparateur chaud, ainsi qu'au moins une partie de la phase liquide du séparateur chaud ou au moins une des phases issues de la séparation ultérieure de la phase liquide du séparateur chaud, sont avantageusement mises en contact avec de l'eau ou une solution aqueuse basique (solution de soude, d'amine(s) par exemple) en vue d'éliminer au moins en partie le chlorure d'hydrogène (HCl) et/ou de dissoudre au moins partie les sels de chlorure d'ammonium. Les équipements ou ballons de séparation peuvent comprendre en fond

25

30 une zone permettant la décantation séparée d'une fraction hydrocarbonée et d'une fraction aqueuse comportant de sels de chlorures, ou encore comprendre une colonne de lavage des gaz par mise en contact avec de l'eau ou une solution aqueuse basique.

Selon un mode de réalisation très préféré, lorsque l'étape c) de séparation est réalisée, au moins une partie des équipements de séparation sont communs entre les étapes c) et e).

(f) étape(s) de traitement ultérieur

Une ou plusieurs étapes de traitement ultérieur (f) du produit liquide lourd 106b et/ou du ou des autres produits issus de l'étape de fractionnement (e) peuvent être réalisées.

Une telle étape (f) peut comprendre au moins une étape choisie dans la liste constituée par l'hydrotraitement, le vapocraquage, le craquage catalytique en lit fluidisé, l'hydrocraquage, le désasphaltage, l'extraction d'huiles lubrifiantes. Ces exemples de traitement ultérieur ne sont pas exhaustifs.

10 Les divers produits hydrocarbonés qui peuvent résulter de l'étape de fractionnement (e) dans les moyens de fractionnement 30 peuvent en effet être envoyés à différents procédés dans la raffinerie, illustrés dans les figures sous la référence générale 40, et les détails de tous ces post-traitements ne sont pas décrits ici étant généralement connus de l'homme de l'art. Par exemple, des fractions gazeuses, du naphta (essence), des distillats moyens, du VGO, de la DAO peuvent être envoyés à des

15 procédés d'hydrotraitement, de vapocraquage, de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), d'hydrocraquage, d'extraction d'huile lubrifiante, etc. Des résidus (résidus atmosphériques ou sous vide) peuvent également être post-traités, ou utilisés pour d'autres applications comme la gazéification, la production de bitume, fiouls lourds, etc. Les fractions lourdes, y compris les résidus, peuvent également être recyclé(e)s dans le procédé d'hydroconversion, par exemple dans un réacteur

20 d'hydroconversion à l'étape (b) ou (d).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé d'hydroconversion comporte une étape de désasphaltage (f1), dans un désasphalteur, d'une partie ou de tout ledit produit liquide lourd 106b obtenu à l'étape de fractionnement (e), avec au moins un solvant hydrocarboné, pour produire une huile désasphaltée DAO et un asphalte résiduel (étape « SDA » pour Solvent DeAsphalting en anglais).

25 Une telle étape de désasphaltage (f1) est effectuée dans des conditions bien connues de l'homme de métier. On peut ainsi se référer à l'article de Billon et autres publié en 1994 dans le volume 49, N°5 de la Revue de l'Institut Français du Pétrole, page 495 à 507, au livre "Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole" de J F Le Page, SG Chatila et M Davidson, Edition Technip, page 17 – 32 ou aux brevets US4239616, US4354922, US4354928, US4440633, US4536283, et US4715946. Le

30 désasphaltage peut être réalisé dans un ou plusieurs mélangeurs-décanteurs ou dans une ou plusieurs colonnes d'extraction. Le désasphalteur comprend ainsi au moins un mélangeur-décanteur ou au moins une colonne d'extraction. Le désasphaltage est une extraction liquide-liquide généralement effectué à une température moyenne comprise entre 60°C et 250°C avec au moins un solvant

hydrocarboné à faible point d'ébullition, de préférence un solvant paraffinique, et de manière préférée plus lourd que le propane, préférentiellement ayant de 3 à 7 atomes de carbone. Les solvants préférés comprennent le propane, le butane, l'isobutane, le pentane, l'isopentane, le neopentane, l'hexane, des isohexanes, des hydrocarbures en C₆, l'heptane, des hydrocarbures en C₇, des essences légères plus ou moins apolaires, ainsi que les mélanges obtenus à partir des solvants précités. De préférence, le solvant est le butane, le pentane ou l'hexane, ainsi que leurs mélanges. Les ratios solvant/charge (volume/volume) entrant dans le désasphalteur sont généralement compris entre 3/1 et 16/1, et de préférence entre 4/1 et 8/1. De préférence, le désasphalteur comprend au moins une colonne d'extraction, et de préférence une seule (e.g. tel que mis en œuvre dans le procédé Solvahl™) dans laquelle les ratios solvant/charge (volume/volume) entrant dans le désasphalteur sont de préférence faibles, typiquement compris entre 4/1 et 8/1, voire entre 4/1 et 6/1. Le désasphalteur produit une DAO pratiquement exempte d'asphaltènes C₇, ladite teneur en asphaltènes C₇ étant de préférence inférieure à 2% en poids, plus préférentiellement inférieure à 0,5% en poids, en encore plus préférentiellement inférieure à 0,05% en poids, et un asphalte résiduel concentrant la majeure partie des impuretés du résidu, ledit asphalte résiduel étant soutiré. Le rendement en DAO est généralement compris entre 40% poids et 95% poids selon les conditions opératoires et le solvant utilisés, et selon la charge envoyée au désasphalteur et notamment la qualité du produit liquide lourd 106b.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé d'hydroconversion comporte au moins une étape d'hydrotraitement (f2), de préférence en lit fixe, mise en œuvre dans une section d'hydrotraitement, d'un ou plusieurs produits liquides issus de l'étape de fractionnement (e). La section d'hydrotraitement peut comprendre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée par au moins une partie d'un produit liquide issu de l'étape e) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrotraité.

Une telle étape met en œuvre les réactions d'hydrotraitement bien connues de l'homme du métier, et plus particulièrement des réactions d'hydrotraitement telles que l'hydrogénation des aromatiques, des oléfines, l'hydrodésulfuration et l'hydrodéazotation.

Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement peut être mise en œuvre à une température moyenne (Weight Average Bed Temperature (WABT) selon la terminologie anglo-saxonne) comprise entre 250°C et 430°C, de préférence entre 300°C et 400°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 MPa abs. et 20,0 MPa abs., de préférence entre 3,0 MPa abs. et 15,0 MPa abs, et à une vitesse volumique horaire (VVH) par volume de catalyseur(s) comprise entre 0,1⁻¹ et 10,0 h⁻¹, de préférence entre 0,1 h⁻¹ et 5,0 h⁻¹, préférentiellement entre 0,2 h⁻¹ et 2,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 h⁻¹ et 1,0 h⁻¹. La

couverture en hydrogène dans l'étape f2) est avantageusement comprise entre 50 Nm³ et 2000 Nm³, de préférence entre 100 Nm³ et 1000 Nm³, plus préférentiellement entre 120 Nm³ et 800 Nm³, d'hydrogène par m³ de charge qui alimente l'étape f2).

La section d'hydrotraitement peut comprendre plusieurs, de préférence deux réacteurs, pouvant
5 fonctionner en série et/ou en parallèle et/ou en mode permutable (ou PRS ou « lead and lag » en anglais) et/ou en mode « swing » bien connus de l'Homme du métier. Alternativement, la section d'hydrotraitement peut comprendre un seul réacteur à lit fixe à n lits catalytiques, n étant de préférence compris entre 1 et 10, voire entre 2 et 5.

Des moyens de récupération de fines de catalyseurs et/ou de catalyseurs issus de l'hydroconversion
10 peuvent être mise en œuvre en amont ou à l'entrée de la section d'hydrotraitement, comme un ou plusieurs filtres ou encore des internes de réacteurs, par exemple de type plateaux filtrants dont un exemple est décrit dans le brevet FR3051375. Le catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe utilisé à l'étape f2) peut être choisi parmi des catalyseurs connus d'hydrotraitement et d'hydrodémétallation utilisés notamment pour le traitement des coupes pétrolières. Des catalyseurs d'hydrotraitement connus sont
15 par exemple ceux décrits dans les brevets EP0113297, EP0113284, US6589908, US4818743 ou US6332976. Des catalyseurs d'hydrodémétallation connus sont par exemple ceux décrits dans les brevets EP0113297, EP0113284, US5221656, US5827421, US7119045, US5622616 et US5089463.

En particulier, le catalyseur d'hydrotraitement comprend un support, de préférence minéral, et au moins un élément métallique ayant une fonction hydro-déshydrogénante.

Ledit élément métallique a fonction hydro-déshydrogénante comprend avantageusement au moins un
20 élément du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène. La teneur totale en oxydes des éléments métalliques des groupes VIB et VIII est de préférence comprise entre 0,1% et 40% en poids, plus préférentiellement comprise entre 5% à 35% en
25 poids, par rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement. Le rapport pondéral entre le métal (ou les métaux) du groupe VIB par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII, exprimé en oxyde métallique, est de préférence compris entre 1 et 20, plus préférentiellement entre 2 et 10. Par exemple, la section d'hydrotraitement de l'étape f2) comprend un catalyseur d'hydrotraitement comportant entre 0,5% et 10% poids de nickel, de préférence entre 1% et 8% en poids de nickel
30 (exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement), et entre 1,0% et 30% en poids total de molybdène et/ou de tungstène, de préférence entre 3% et 29% en poids, (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ ou en oxyde de tungstène WO₃ par rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement), sur un support minéral.

Le support du catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Le support peut en outre renfermer des composés dopants (e.g. oxydes choisis parmi l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes).

- 5 De préférence, le catalyseur d'hydrotraitement comprend un support d'alumine, de manière préférée un support d'alumine dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. L'alumine utilisée peut être par exemple une alumine γ (gamma) ou η (êta).

Le catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement utilisé sous forme d'extrudés ou de billes, généralement de taille millimétrique, par exemple présentant un diamètre équivalent compris entre

- 10 0,4 mm et 4,4 mm.

Avantageusement, le catalyseur d'hydrotraitement utilisé à l'étape f2) présente une surface spécifique (mesurée par la méthode BET de détermination par adsorption d'azote selon la norme ASTM D3663) supérieure ou égale à 250 m²/g, voire à 300 m²/g, et avantageusement inférieure ou égale à 800 m²/g, voire à 600 m²/g, ou même à 400 m²/g.

- 15 Lorsque l'on souhaite recycler une partie de la fraction de résidus lourds (e.g. une partie du produit liquide lourd 106b et/ou une partie de l'asphalte résiduel, ou une partie de la DAO) dans le système d'hydroconversion (e.g. dans le premier réacteur d'hydroconversion ou en amont), il peut être avantageux, dans le cas d'un fonctionnement en réacteurs à lit hybride, de laisser le catalyseur entraîné dans les résidus, et/ou la fraction d'asphalte résiduelle. Une purge sur le flux recyclé peut être mise en
- 20 œuvre, en général pour éviter que certains composés ne s'accumulent à des niveaux excessifs. Il est précisé qu'au sens de la présente invention, un tel flux de recycle ne fait pas partie de la charge telle que définie plus haut qui comporte la fraction d'huile de pyrolyse 102 et la fraction lourde d'hydrocarbures 101.

Méthodes d'analyse utilisées

- 25 Les méthodes d'analyses et/ou normes utilisées pour déterminer les caractéristiques des différents flux, en particulier la charge à traiter et des effluents produits, sont connues de l'Homme du métier. Elles sont en particulier listées ci-dessous à titre informatif. D'autres méthodes réputées équivalentes peuvent aussi être utilisées, notamment des méthodes équivalentes IP, EN ou ISO.

Table 1

Description	Méthodes
Masse volumique @15°C	ASTM D4052
Teneur en Soufre	ISO 20846
Teneur en Azote	ASTM D4629
Nombre de Brome (teneur oléfines)	ASTM D1159
Teneur en Di-oléfines à partir de l'indice d'anhydride Maléique	Méthode MAV ⁽¹⁾
Teneur en Oxygénés	Infra-rouge
Teneur en Paraffines	UOP990-11
Teneur en Naphtènes et Oléfines	UOP990-11
Teneur en Aromatiques	UOP990-11
Teneur en Halogènes	ASTM D7359
Teneur en Chlorure	ASTM D7536
Teneur en Métaux :	ASTM D5185
P	
Fe	
Si	
Na	
Taux d'asphaltènes C ₇	ASTM D6560
Carbon Conradson	ASTM D482
Viscosité	ASTM D3236

⁽¹⁾ Méthode MAV décrite dans l'article: C. López-García et al., Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 1, pp. 57-68

5 Exemples

Les exemples ci-dessous visent à montrer certaines performances du procédé selon l'invention.

Dans ces exemples, on illustre la possibilité de co-traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques dans un procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant de type H-Oil® qui la convertit en hydrocarbures plus légers, pouvant servir de bases pour fabriquer des carburants, lubrifiants ou tout autre produit issu du raffinage du pétrole. On montre aussi la capacité du catalyseur supporté présent dans le procédé H-Oil® à capter les impuretés présentes dans l'huile de pyrolyse et ainsi faciliter le post-traitement de ces produits.

Ces exemples ont été réalisés en réacteur fermé (dit « batch ») représentatif des conditions opératoires du procédé H-Oil®.

L'exemple 1 est un exemple comparatif illustrant les performances du procédé d'hydroconversion pour une charge de référence (résidu sous-vide) sans huile de pyrolyse de plastiques.

L'exemple 2 illustre les performances d'un procédé H-Oil® avec une charge comportant une fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et une fraction de la charge de référence (résidu sous-vide) utilisée dans l'exemple 1. Le mélange a été mis en œuvre lors d'une pré-étape d'homogénéisation du milieu (étape optionnelle).

Charge :

La fraction lourde (I) de la charge est un résidu sous vide dit straight-run (RSV-SR) provenant directement de la distillation d'un brut de pétrole. La fraction huile de pyrolyse de plastiques (II) de la charge est une huile de pyrolyse issue d'un mélange de plastiques et contenant un niveau d'impuretés important.

Les principales caractéristiques de ces deux fractions de la charge sont présentées dans le Tableau 2 ci-après.

Table 2

Charge pour l'hydroconversion		Fraction I	Fraction II
Charge	-	RSV-SR	Huile de pyrolyse de plastique
Densité	-	1,004	0,834
Indice de Brome	g/100g	-	59
MAV	mg/g	-	36
Viscosité	cSt	922 (100 °C)	2,5 (40°C)
Carbone Conradson	% poids	18,1	-
C ₇ Asphaltenes	% poids	6,1	-
Nickel + Vanadium	ppm poids	257	< LD*
Si	ppm poids	< LD*	92
Chlore	ppm poids	24	88
Azote	ppm poids	4895	2109
Soufre	-	3,25 % poids	135 ppm poids
Oxygène	%poids	0,46	0,58
Hydrogène	% poids	10,8	11,6
Teneur en 180°C-	% poids	0	51,0
Teneur 180-350°C	% poids	0	34,0
Teneur 350-540°C	% poids	13,9	12,1
Teneur en 540°C+	% poids	86,1	2,9

(*) LD : Limite de Détection

Les conditions opératoires de ces exemples sont synthétisées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Table 3

Exemple		1 Référence 100 % Fraction I	2 10 % huile de pyrolyse de plastiques
Charge		Fraction I (100 % poids)	Fraction I (90 % poids) + Fraction II (10 % poids)
Durée du palier d'homogénéisation	h	NC**	1
Température du palier d'homogénéisation	°C	NC**	200
Température de réaction	°C	420	420
Durée de réaction	min	150	150
Pression de réaction	MPa	16	16

(**) NC : Non Concerné

Mode opératoire de l'exemple 1 :

- 5 Le réacteur batch est chargé avec une masse prédéfinie de catalyseur de type NiMo sur alumine et avec les 100 % de RSV-SR (fraction I de la charge), préalablement chauffé à 100°C pour le rendre moins visqueux. Le réacteur est fermé, purgé à l'azote, purgé à l'hydrogène, puis pressurisé à l'hydrogène jusqu'à une pression d'environ 3 MPa. Le réacteur est ensuite mis en chauffe jusqu'à 100°C. À cette
- 10 de 100°C à la température de réaction et, en parallèle, l'agitation est portée progressivement de 500 à 1000 tour.min⁻¹. Lorsque la température de réaction est atteinte, la pression dans le réacteur est instantanément ajustée à la valeur ciblée par ajout d'H₂. À ce moment, le temps de réaction est décompté. À la fin de la durée de l'expérience, le réacteur est refroidi rapidement pour stopper la
- 15 réaction, l'agitation est arrêtée lorsque le réacteur est à la température ambiante, et l'effluent liquide et les gaz sont prélevés pour être analysés.

Mode opératoire de l'exemple 2 :

- Le réacteur batch est d'abord chargé avec la même masse de catalyseur de type NiMo sur alumine que pour l'exemple 1 et avec les 90 % de RSV-SR (fraction I de la charge), préalablement chauffé à 100°C pour le rendre moins visqueux, puis les 10% d'huile de pyrolyse de plastiques (fraction II de la charge)
- 20 sont ajoutés. Le réacteur est fermé, purgé à l'azote, purgé à l'hydrogène, puis pressurisé à l'hydrogène

jusqu'à une pression d'environ 3 MPa. Le réacteur est ensuite mis en chauffe jusqu'à 100°C. À cette température, l'agitation est démarrée à 500 tour.min⁻¹. Progressivement, la température est portée de 100°C à 200°C et, en parallèle, l'agitation est portée progressivement de 500 à 1000 tour.min⁻¹. À 200°C, la pression dans le réacteur est alors de 4 MPa. Un palier d'une heure à cette température est respecté, bien que cette étape soit optionnelle, afin de s'assurer de la bonne dispersion de l'huile de pyrolyse (fraction II de la charge) dans le RSV-SR (charge I). À la suite de ce palier, le réacteur batch est chauffé jusqu'à la température de réaction, température à laquelle la pression dans le réacteur est instantanément ajustée à la valeur ciblée par ajout d'H₂. À ce moment, le temps de réaction est décompté. À la fin de la durée de l'expérience, le réacteur est refroidi rapidement pour stopper la réaction, l'agitation est arrêtée lorsque le réacteur est à la température ambiante, et l'effluent liquide et les gaz sont prélevés pour être analysés.

Résultats et performances globales :

Les résultats concernant la qualité de l'effluent liquide total et les performances d'hydroconversion de ces exemples sont détaillés dans les tableaux 4, 5 et 6 ci-dessous.

Table 4

Expérience		Exemple 1 (référence 100 % charge RSV-SR)	Exemple 2 (avec 10 % d'huile pyrolyse plastique)
Densité	-	0,8989	0,8782
Carbone Conradson	% poids	4,1	3,2
Asphaltènes C ₇	% poids	0,45	0,43
Sédiments (IP-375)	% poids	< LD*	0,04
V	ppm	< 2	2,8
Si	ppm	< LD*	< LD*
Chlore	ppm	< LD*	< LD*
Azote	ppm	2915	2732
Soufre	% poids	0,5	0,39
Oxygène	% poids	0,22	0,27
Hydrogène	% poids	12,25	12,55

(*) LD : Limite de détection

(**) NC : Non Concerné

Table 5

Expérience		Exemple 1 (référence 100 % charge RSV-SR)	Exemple 2 (avec 10 % d'huile pyrolyse plastique)
Rendements			
	H ₂ S	2,9	2,6
	H ₂ O	0,3	0,3
	NH ₃	0,3	0,3
	C ₁	0,9	1,0
	C ₂	0,5	0,6
	C ₃	0,4	0,4
	C ₄	0,2	0,2
	C ₁ – C ₄	1,9	2,1
	PI-180°C	8,2	12,0
	180 – 350°C	25,6	25,7
	350 – 540°C	40,1	38,5
	540°C+	22,2	20,1
Conversion coupe 540°C+		74,1	74,5

Table 6

Delta exemples :		1 - 2
Rendements		
	H ₂ S	-0,3
	H ₂ O	0,0
	NH ₃	0,0
	C ₁	0,1
	C ₂	0,1
	C ₃	0,0
	C ₄	0,0
	C ₁ – C ₄	0,2
	PI – 180 °C	3,8
	180 – 350 °C	0,1
	350 – 540°C	-1,6
	540°C+	-2,1

La conversion de la coupe 540°C+ est calculée par différence de masses entre la charge et l'effluent liquide total, telle que :

5 Math 1

$$Conversion\ 540^{+}\ ^{\circ}C\ (\%) = \left(1 - \frac{masse\ 540^{+}\ ^{\circ}C\ effluent}{masse\ 540^{+}\ ^{\circ}C\ charge}\right) \times 100$$

On observe que la présence d'huile de de pyrolyse de plastiques n'affecte pas la conversion en 540°C+ et permet une augmentation importante du rendement de la coupe PI-180 °C tout en réduisant les rendements des coupes lourdes.

On montre également que malgré la présence de silicium dans l'huile de pyrolyse de plastiques, les produits issus de l'hydroconversion n'en contiennent plus, ce qui indique que le silicium a été capté par le catalyseur supporté. De même, le chlore a été entièrement converti. Les produits issus de cette étape sont donc pauvres en impuretés et peuvent notamment être envoyés dans des procédés

5 d'hydrotraitement en lit fixe.

Par ailleurs, le co-traitement de l'huile de pyrolyse de plastiques ne semble pas déstabiliser significativement le produit non converti puisque la teneur en sédiments est de seulement 0,04 % poids, ce qui est une valeur très faible et parfaitement tolérable en sortie de procédé d'hydroconversion. Les performances en hydrotraitement (hydrodéazotation et hydrodésulfuration

10 notamment) sont également maintenues, voire améliorées.

Revendications

1. Procédé d'hydroconversion d'une charge comportant une fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de combustibles solides de récupération (102) et une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile (101) contenant une partie d'au moins 50% en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C et contenant du soufre et de l'azote, ladite fraction d'huile de pyrolyse (102) constituant moins de 50% poids de ladite charge, ledit procédé comprenant :
- (a) le conditionnement et l'introduction de ladite charge dans une première section d'hydroconversion (20) comportant au moins un premier réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entraîné comprenant un premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion;
- (b) une première étape d'hydroconversion de ladite charge en présence d'hydrogène dans ladite première section d'hydroconversion (20) pour obtenir un premier effluent hydroconverti (105) ;
- (c) optionnellement une étape de séparation d'une partie ou de la totalité dudit premier effluent résultant de l'étape (b), pour former au moins une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C ;
- (d) optionnellement une deuxième étape d'hydroconversion dans une deuxième section d'hydroconversion comportant au moins un deuxième réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entraîné d'une partie ou de la totalité dudit premier effluent résultant de l'étape (b) ou optionnellement de ladite coupe lourde issue de l'étape (c), ledit deuxième réacteur d'hydroconversion comprenant un deuxième catalyseur supporté poreux et opérant en présence d'hydrogène, pour produire un deuxième effluent hydroconverti;
- l'étape (b) et l'étape (d) optionnelle étant mises en œuvre à une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, à une température comprise entre 300°C et 550°C, à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹, et avec une quantité d'hydrogène comprise entre 50 Nm³/m³ et 5000 Nm³/m³,
- (e) une étape de fractionnement de tout ou partie dudit premier effluent hydroconverti issu de l'étape (b) ou dudit deuxième effluent hydroconverti issu de l'étape (d), dans une section de fractionnement (30), pour produire au moins un produit liquide lourd (106b) qui bout majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C, ledit produit liquide lourd contenant une fraction résiduelle qui bout à une température supérieure ou égale à 540°C.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape (a), la fraction d'huile de pyrolyse (102) et la fraction lourde d'hydrocarbures (101) de la charge sont préalablement mélangées avant leur introduction dans ledit au moins un premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion (20).

5 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, à l'étape (a), la fraction d'huile de pyrolyse (102) de la charge est introduite séparément de la fraction lourde d'hydrocarbures (101) dans ledit au moins premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion (20).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (a) comporte une étape de préchauffage de ladite fraction lourde d'hydrocarbures (101), de préférence à une
10 température comprise entre 280°C et 450°C, et optionnellement une étape de préchauffage de la fraction d'huile de pyrolyse (102), avant l'introduction de la charge dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion (20).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction d'huile de pyrolyse (102) constitue entre 1% et 45% poids de ladite charge, de préférence entre 2% et 30% poids
15 de ladite charge, de préférence entre 2% et 25% poids de ladite charge, plus préférentiellement entre 3% et 20% poids de ladite charge.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée de ladite fraction d'huile de pyrolyse (102) et de ladite fraction lourde d'hydrocarbures (101), ladite fraction d'huile de pyrolyse (102) constituant entre 1% et 45% poids, de préférence entre
20 2% et 30% poids, de ladite charge et la fraction lourde d'hydrocarbures (101) constituant entre 55% et 99% poids, de préférence entre 70% et 98% poids, de la charge.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction d'huile de pyrolyse (102) est une huile de pyrolyse de plastiques.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction lourde
25 d'hydrocarbures (101) est choisie dans la liste constituée par un pétrole brut, un pétrole brut étêté, un résidu atmosphérique ou un résidu sous-vide issu de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut ou d'un effluent provenant d'une unité de conversion thermique, d'hydrotraitement, d'hydrocraquage ou d'hydroconversion, une coupe aromatique extraite d'une unité de production de lubrifiants, une huile désasphaltée issue d'une unité de désasphaltage, un asphalte issu d'une unité de
30 désasphaltage, une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon, un distillat sous-vide issu de la liquéfaction directe de charbon, ou leur mélange.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la fraction lourde d'hydrocarbures (101) est un résidu sous-vide, de préférence issu du fractionnement primaire d'un pétrole brut.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant l'étape de séparation (c) séparant une partie, ou la totalité, du premier effluent hydroconverti (105) issu de l'étape (b) pour produire au moins la coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C, et comportant la deuxième étape d'hydroconversion (d) de ladite coupe lourde.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les réacteurs d'hydroconversion de première section d'hydroconversion (20) à l'étape (b), et optionnellement à l'étape d'hydroconversion (d), sont des réacteurs à lit hybride bouillonnant-entraîné, ledit procédé comportant en outre une étape d'introduction d'un précurseur de catalyseur (104) dans la charge, de préférence ledit précurseur de catalyseur (104) comprenant du 2-éthylhexanoate de molybdène, avant l'injection de ladite charge dans ledit au moins au moins un premier réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné de la première section d'hydroconversion (20), de telle manière qu'un catalyseur colloïdal ou moléculaire, de préférence comportant du disulfure de molybdène, soit formé lorsque ladite charge réagit avec du soufre.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier catalyseur d'hydroconversion, et optionnellement le deuxième catalyseur d'hydroconversion, contient au moins un métal du groupe VIII non-noble choisi parmi le nickel et le cobalt, de préférence le nickel, et au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, de préférence le molybdène, et comportant un support amorphe, de préférence de l'alumine.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (b) et l'étape (d) optionnelle sont mises en œuvre à une température comprise entre 405°C et 450°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de séparation intermédiaire optionnelle (c) est opérée dans une section de séparation, et dans lequel ladite section de séparation et/ou la section de fractionnement (30) à l'étape (e) comportent des moyens de lavage d'au moins une coupe séparée par contact avec une solution aqueuse.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape (f) de traitement ultérieur du produit liquide lourd (106b) et/ou du ou des autres produits issus de l'étape de fractionnement (e), ladite étape (f) comprenant au moins une étape choisie dans la liste constituée par l'hydrotraitement, le vapocraquage, le craquage catalytique en lit fluidisé, l'hydrocraquage, le désasphaltage, l'extraction d'huiles lubrifiantes, et de préférence une étape d'hydrotraitement (f2) en lit fixe dans une section d'hydrotraitement, ladite section d'hydrotraitement comprenant de préférence au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite

section d'hydrotraitement étant alimentée par au moins une partie d'un produit liquide issu de l'étape e) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrotraité.

16. Produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 15.

5 17. Effluent hydroconverti selon la revendication 16, obtenu à l'issue de la première étape d'hydroconversion (b) ou de la deuxième étape d'hydroconversion (d), et comportant une partie liquide comprenant, par rapport au poids total de ladite partie liquide dudit effluent, une teneur en silicium inférieure ou égale à 5 ppm poids, et/ou une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids.

Fig. 1

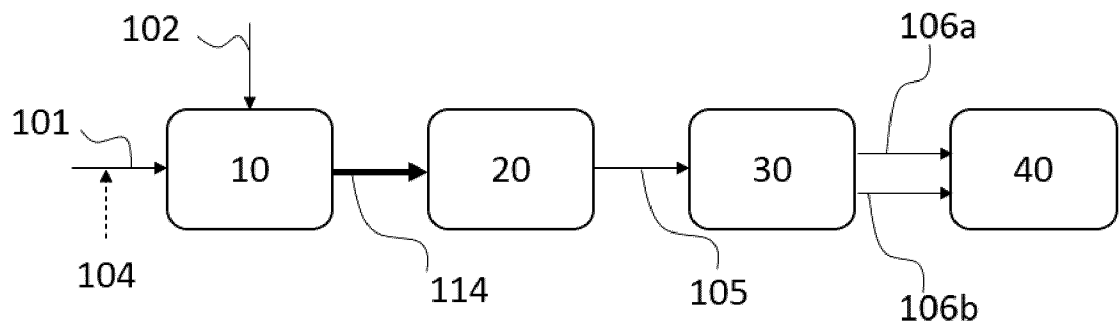
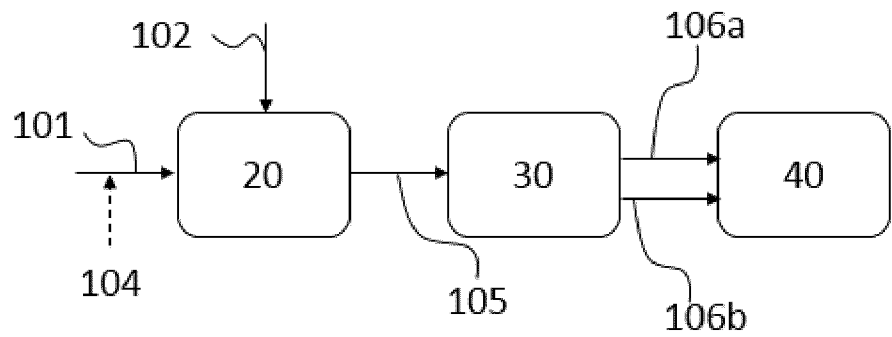


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/055822**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C10G 1/00(2006.01)i; **C10G 1/10**(2006.01)i; **C10G 65/02**(2006.01)i; **C10G 65/12**(2006.01)i; **C10B 53/00**(2006.01)i;
C10G 49/04(2006.01)i; **C10G 49/10**(2006.01)i; **C10G 69/02**(2006.01)i; **C10B 53/07**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G; C10H; C10B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016362609 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 15 December 2016 (2016-12-15) figure 1 paragraph [0012] - paragraph [0048] examples 1-6	1-17
A	FR 3103822 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 June 2021 (2021-06-04) figure 1 paragraph [0015] - paragraph [0093] examples 1-3	1-17
A	FR 3075810 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 28 June 2019 (2019-06-28) figure 1 page 5, line 25 - page 22, line 25 examples 1-4	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2023

Date of mailing of the international search report

03 April 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Bernet, Olivier

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/055822

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2016362609	A1	15 December 2016	CN	106164223	A	23 November 2016
				EA	201691364	A1	30 January 2017
				EP	3110912	A1	04 January 2017
				ES	2673596	T3	25 June 2018
				JP	6378368	B2	22 August 2018
				JP	2017512246	A	18 May 2017
				KR	20160146676	A	21 December 2016
				SG	11201606314U	A	30 August 2016
				US	2016362609	A1	15 December 2016
				WO	2015128033	A1	03 September 2015
FR	3103822	A1	04 June 2021	AU	2020395451	A1	02 June 2022
				BR	112022008255	A2	12 July 2022
				CA	3155475	A1	10 June 2021
				CN	114729264	A	08 July 2022
				EP	4069802	A1	12 October 2022
				FR	3103822	A1	04 June 2021
				JP	2023503687	A	31 January 2023
				KR	20220106135	A	28 July 2022
				US	2023002688	A1	05 January 2023
				WO	2021110395	A1	10 June 2021
FR	3075810	A1	28 June 2019	CN	111788286	A	16 October 2020
				EP	3728519	A1	28 October 2020
				FR	3075810	A1	28 June 2019
				PL	3728519	T3	16 May 2022
				RU	2020123947	A	21 January 2022
				US	2021102130	A1	08 April 2021
				WO	2019121074	A1	27 June 2019

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2023/055822

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10G1/00 C10G1/10 C10G65/02 C10G65/12 C10B53/00 C10G49/04 C10G49/10 C10G69/02 C10B53/07 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10G C10H C10B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2016/362609 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 15 décembre 2016 (2016-12-15) figure 1 alinéa [0012] - alinéa [0048] exemples 1-6 -----	1-17
A	FR 3 103 822 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 juin 2021 (2021-06-04) figure 1 alinéa [0015] - alinéa [0093] exemples 1-3 -----	1-17
A	FR 3 075 810 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 28 juin 2019 (2019-06-28) figure 1 page 5, ligne 25 - page 22, ligne 25 exemples 1-4 -----	1-17
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 mars 2023		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/04/2023
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bernet, Olivier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2023/055822

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2016362609 A1	15-12-2016	CN 106164223 A	23-11-2016
		EA 201691364 A1	30-01-2017
		EP 3110912 A1	04-01-2017
		ES 2673596 T3	25-06-2018
		JP 6378368 B2	22-08-2018
		JP 2017512246 A	18-05-2017
		KR 20160146676 A	21-12-2016
		SG 11201606314U A	30-08-2016
		US 2016362609 A1	15-12-2016
		WO 2015128033 A1	03-09-2015
FR 3103822 A1	04-06-2021	AU 2020395451 A1	02-06-2022
		BR 112022008255 A2	12-07-2022
		CA 3155475 A1	10-06-2021
		CN 114729264 A	08-07-2022
		EP 4069802 A1	12-10-2022
		FR 3103822 A1	04-06-2021
		JP 2023503687 A	31-01-2023
		KR 20220106135 A	28-07-2022
		US 2023002688 A1	05-01-2023
		WO 2021110395 A1	10-06-2021
FR 3075810 A1	28-06-2019	CN 111788286 A	16-10-2020
		EP 3728519 A1	28-10-2020
		FR 3075810 A1	28-06-2019
		PL 3728519 T3	16-05-2022
		RU 2020123947 A	21-01-2022
		US 2021102130 A1	08-04-2021
		WO 2019121074 A1	27-06-2019