(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 149 899**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 06075**

(51) Int Cl[8] : ***C 10 G 49/12*** *(2023.01), C 10 G 1/10, 65/02, C 10 L 1/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 14.06.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 20.12.24 Bulletin 24/51.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *IFP Energies nouvelles EPIC* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** MARQUES João, BARBÉ Jean-Patrick, FIALHO BATISTA Ana Teresa et BARBIER Jérémie.

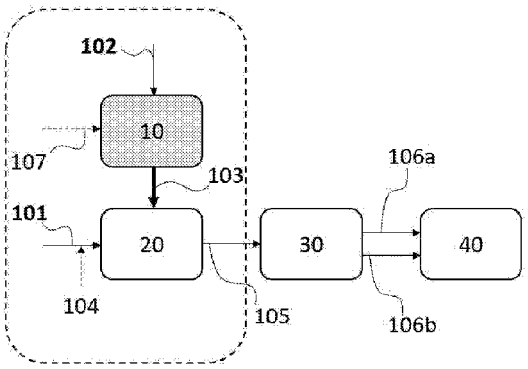
(73) **Titulaire(s) :** IFP Energies nouvelles EPIC.

(74) **Mandataire(s) :**

(54) HYDROCONVERSION EN LIT BOUILLONNANT OU HYBRIDE D'UNE CHARGE COMPORTANT UNE FRACTION PLASTIQUE ET UNE FRACTION HYDROCARBONEE LOURDE NON-ASPHALTENIQUE.

(57) La présente invention concerne un procédé d'hydroconversion d'une charge comportant une fraction plastique contenant au moins 70% poids de PE sous la forme haute et/ou basse densité (102), notamment issue de déchets plastiques, et une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique (101) contenant une partie d'au moins 90% poids ayant une température d'ébullition d'au moins 300°C, par exemple de type VGO ou DAO. L'hydroconversion met en œuvre un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant ou à lit hybride bouillonnant-entrainé (20), 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, tout en permettant la valorisation de déchets plastiques.

Figure 1A à publier



FR 3 149 899 - A1

Description

Titre de l'invention : HYDROCONVERSION EN LIT BOUILLONNANT OU HYBRIDE D'UNE CHARGE COMPORTANT UNE FRACTION PLASTIQUE ET UNE FRACTION HYDROCARBONEE LOURDE NON-ASPHALTENIQUE

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine de l'hydroconversion de charges comportant une fraction plastique spécifique de type polyéthylène (PE), notamment issue de déchets plastiques, et une fraction lourde d'hydrocarbures, notamment une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique contenant une partie d'au moins 90% poids ayant une température d'ébullition d'au moins 300°C.

[0002] La fraction lourde d'hydrocarbures est typiquement une huile désasphaltée (DAO pour Deasphalted Oil selon la terminologie anglo-saxonne) ou un distillat sous vide (DSV) appelé Vacuum Gas Oil (VGO) selon la terminologie anglosaxonne, par exemple issu d'un pétrole brut ou d'un effluent d'un procédé de raffinage d'un pétrole brut.

[0003] Selon l'invention, cette fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est associée à une fraction de plastique(s) contenant au moins 70% en poids de polyéthylène (PE) sous la forme haute et/ou basse densité (HDPE et LDPE respectivement pour polyéthylène haute densité ou « High Density PolyEthylene » selon la terminologie anglo-saxonne et polyéthylène basse densité ou « Low Density PolyEthylene » selon la terminologie anglo-saxonne). Cette fraction de plastiques est avantageusement issue de rebus de production et/ou des déchets.

[0004] 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-entrainé, 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, tout en permettant la valorisation de déchets plastiques.

Technique antérieure

[0005] 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 la biomasse lignocellulosique,

ou encore des produits de type déchets plastiques, en complément ou en substitution des produits d'origine fossile.

[0006] On connait par exemple le brevet US8623102 portant sur un procédé de liquéfaction de biomasse choisie parmi les algues, la biomasse lignocellulosique ou un ou plusieurs constituants de biomasse lignocellulosique choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose et la lignine pour produire des bases carburants, ledit procédé comportant deux étapes d'hydroconversion successives sous haute pression d'hydrogène dans des réacteurs à lit bouillonnant mettant en œuvre un catalyseur supporté de type hydroconversion de résidu pétrolier et une suspension composée de la biomasse et d'un solvant.

[0007] En particulier, dans un contexte d'économie circulaire et de réduction des déchets, il existe une attention particulière portée aux plastiques, qui sont classiquement des produits dérivés du pétrole, afin de les valoriser.

[0008] Cette valorisation des déchets plastiques peut consister à transformer lesdits plastiques, par des moyens mécaniques et/ou chimiques, afin de permettre à nouveau la production de plastiques ou d'objets à base de plastiques. Il s'agit alors de recyclage des déchets plastiques.

[0009] Cette valorisation des déchets plastiques peut également suivre la voie d'une valorisation énergétique, en particulier pour ce qui est des déchets plastiques non recyclables ou difficilement recyclables, comme alternative, dans certains cas, à un enfouissement.

[0010] Typiquement, la valorisation énergétique des déchets plastiques consiste à produire de l'énergie, sous forme d'électricité et/ou de chaleur. Par exemple, il est connu de faire subir aux plastiques issus des filières de collecte et de tri une étape de pyrolyse pour produire, entre autres, des huiles de pyrolyse de plastiques, qui sont généralement brûlées pour générer de l'électricité et/ou utilisées en tant que combustible dans des chaudières industrielles ou de chauffage urbain.

[0011] Les déchets plastiques peuvent aussi être transformés par des procédés d'hydroconversion à haute pression d'hydrogène en coupes hydrocarbonées, valorisables notamment comme carburants, par exemple pour produire des essences ou des gazoles, ou des matières premières pour la pétrochimie.

[0012] Dans le domaine de l'hydroconversion, i.e. la conversion de charges hydrocarbonées sous haute pression d'hydrogène en produits dotés de plages de point d'ébullition plus basses que celles de la charge d'origine, la demande WO2020129020 décrit un procédé d'hydroconversion d'un mélange de polymères basé sur l'utilisation d'un catalyseur entraîné, dit aussi procédé d'hydroconversion « slurry » selon la terminologie anglo-saxonne. Le catalyseur de très petite taille est dispersé dans le milieu réactionnel, distribué uniformément dans le réacteur, et entrainé avec les produits quittant le

réacteur. Selon ce procédé, un mélange de plastiques est traité selon la technologie slurry basée sur l'utilisation d'un réacteur opérant avec un catalyseur entrainé, et est transformé en hydrocarbures ayant une température d'ébullition variant de 65°C à 175°C, correspondant à une coupe naphta. Il s'agit in fine d'un procédé de recyclage chimique de déchets plastiques, permettant de transformer des plastiques usagés en une coupe naphta, qui est un des principaux réactifs pour la production de plastiques. La charge dans le procédé d'hydroconversion slurry selon la demande WO2020129020 est un mélange solide de polymères, qui peut être mélangé avec un résidu sous vide, et qui est introduit sous forme de slurry (suspension de solides) dans un réacteur opérant en lit entrainé. Bien que les procédés slurry soient connus pour traiter des charges lourdes et atteindre des taux de conversion plus importants que d'autres procédés, par exemple des procédé d'hydroconversion utilisant des réacteurs en lit bouillonnant mettant en œuvre un catalyseur supporté maintenu dans le réacteur, un inconvénient majeur des procédés slurry réside dans la gestion complexe et couteuse du catalyseur entraîné avec les produits de la conversion, notamment sa séparation d'avec les produits finaux.

[0013] La demande de brevet français déposée par la Demanderesse sous le numéro FR 21/14.037 porte sur un procédé d'hydroconversion d'une charge mixte comportant une fraction lourde d'hydrocarbures et une fraction plastique, comportant au moins une étape d'hydroconversion mettant en œuvre un ou plusieurs réacteurs fonctionnant en lit bouillonnant ou en lit hybride bouillonnant-entrainé, et poursuivant notamment un objectif général similaire à celui de la présente invention, qui est de produire des matières de plus haute qualité, à point d'ébullition plus bas, par exemple à des fins de production de carburants, tout en permettant la valorisation de déchets plastiques. Dans cette demande sont décrits différents modes de conditionnement et d'introduction de la charge dans la section d'hydroconversion. La fraction lourde d'hydrocarbures englobe de nombreuses charges possibles, de même que fraction plastique qui englobe de nombreux types de plastiques, et un exemple montre les bonnes performances du procédé d'hydroconversion d'une charge mixte formée par un résidu sous vide provenant directement de la distillation d'un brut de pétrole associé à une fraction de plastiques de polyéthylène.

[0014] La présente invention propose un procédé du même type pour l'hydroconversion d'une charge mixte plus spécifique.

Objectifs et Résumé de l'invention

[0015] La présente invention relève du domaine de la valorisation de charges lourdes difficilement valorisables telles que les distillats sous vide ou les huiles désasphaltées, typiquement issus du raffinage d'un pétrole brut, qui contiennent généralement de hautes teneurs en impuretés comme du soufre et de l'azote, voire du carbone Conradson, 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.

[0016] Les inventeurs ont mis en évidence que, de manière surprenante, il était possible d'incorporer une fraction de plastiques issus de déchets, comportant au moins 70% en poids de polyéthylène (PE) sous la forme haute et/ou basse densité, selon différentes manières, à une charge hydrocarbonée lourde non-asphalténique traditionnellement traitée dans un procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant ou hybride bouillonnant-entraîné, sans détériorer sensiblement la conversion globale de la charge. Etonnamment, grâce à l'association d'une fraction charge hydrocarbonée lourde non-asphalténique à la fraction de plastiques spécifiques, la conversion de plastiques peut même être améliorée lors du procédé sous certaines conditions tout en assurant une bonne opérabilité du procédé, notamment avec une limitation de la formation de sédiments.

[0017] La présente invention propose ainsi un procédé d'hydroconversion d'une charge mixte en lit bouillonnant ou hybride bouillonnant-entraîné, ladite charge incluant une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique et une fraction de plastiques issus de déchets et comportant au moins 70% en poids de polyéthylène (PE) sous la forme haute et/ou basse densité, permettant la production de bases carburants et autres hydrocarbures valorisables (hydrocarbures légers, distillats à destination d'un vapocraqueur notamment pour la production de polyoléfines recyclées, bases pour la production de bitumes, lubrifiants, etc.) tout en assurant une valorisation de déchets plastiques qui pourraient autrement être destinés à l'enfouissement, l'incinération. Plus généralement l'invention contribue à accroître la part de recyclage des déchets plastiques tout en traitant les impuretés plastiques.

[0018] Ainsi, pour atteindre au moins l'un des objectifs susvisés, parmi d'autres, la présente invention propose un procédé d'hydroconversion d'une charge comprenant les étapes successives 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,

ladite charge comportant minoritairement une fraction plastique contenant au moins 70% en poids de polyéthylène sous la forme haute densité (HDPE) et/ou basse densité (LDPE), et majoritairement une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique contenant une partie d'au moins 90 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C, et contenant moins de 1 % en poids d'asphaltènes ;

(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 350°C et 550°C, à une vitesse spatiale horaire par rapport au volume de chaque réacteur d'hydroconversion comprise entre 0,05 h^{-1} et 10 h^{-1}, et avec une quantité d'hydrogène comprise entre 50 Nm^3/m^3 et 5000 Nm^3/m^3,
(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 (106a) qui bout de manière prédominante à une température inférieure à 350°C.

[0019] Selon une ou plusieurs mises en œuvre d l'invention, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est choisie parmi les fractions suivantes, seules ou en mélange :

i) un distillat sous-vide issu de la distillation directe du pétrole brut ou issu d'autres procédés de raffinage choisis parmi les procédés de craquage, de préférence un procédé de craquage catalytique en lit fluide ou un procédé d'hydrocraquage, les procédés de conversion thermique, de préférence un procédé de cokéfaction ou un procédé de viscoréduction, les procédés de liquéfaction du charbon, les procédés de liquéfaction de la biomasse, les procédés de liquéfaction, de préférence la pyrolyse, de plastiques et/ou de pneus et/ou de de combustibles solides de récupération, et/ou

(ii) une huile désasphaltée issue d'un procédé de désasphaltage au solvant, de préférence issue du désasphaltage au solvant d'un résidu de distillation directe d'un pétrole brut ou d'autres procédé de raffinage, et/ou

(iii) une ou plusieurs coupes aromatiques extraites d'une unité de production de lubrifiants.

[0020] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est un distillat sous-vide contenant une partie d'au moins 90 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C et une partie d'au plus 20% en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 540°C.

[0021] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, lequel la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est d'origine fossile.

[0022] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est un distillat sous-vide issu de la distillation sous-vide d'un pétrole brut ou une huile désasphaltée issue d'un procédé de désasphaltage au solvant d'un résidu de distillation directe d'un pétrole brut.

[0023] Selon une ou plusieurs mises en œuvre d l'invention, lequel la fraction plastique contient au moins 80% en poids ou au moins 90% en poids ou au moins 95% en poids, de polyéthylène PE sous la forme haute densité (HDPE) et/ou basse densité (LDPE).

[0024] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la fraction plastique contient entre 50% à 95% en poids de polyéthylène basse densité (LDPE) et de 5% à 50% en poids de polyéthylène haute densité (HDPE), en particulier de 55% à 70% en poids de LDPE et de 30% à 45% en poids de HDPE.

[0025] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, la charge comporte :

- entre 0,1% et 49% en poids, de préférence entre 0,5% et 45% poids ou entre 1% et 30% en poids, de préférence entre 2% et 25% en poids voire entre 2,5% et 20% en poids de ladite fraction plastique, et
- entre 51 % et 99,9% en poids, de préférence entre 55% et 99,5% en poids, de préférence entre 70% et 99% en poids, de préférence entre 75% et 98% en poids voire entre 80% et 97,5% en poids de ladite fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

[0026] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, à l'étape (a), la fraction plastique et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge sont introduites mélangées dans ledit au moins un premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion.

[0027] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, à l'étape (a), la fraction plastique sous forme de particules solides, éventuellement préalablement mélangée avec un diluant, est mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de manière à former une suspension, ladite suspension étant chauffée jusqu'à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique pour former la charge introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion.

[0028] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, à l'étape (a), la fraction et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge sont introduites séparément dans ledit au moins un premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion.

[0029] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, à l'étape (a), la fraction plastique sous forme de particules solides est mélangée avec un diluant dans une section de mélange (11) et chauffée dans une section de chauffage à une température

supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique, de préférence comprise entre 60°C et 295°C, avant son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, l'étape de chauffage pouvant être réalisée avant ou après le mélange avec le diluant, et de préférence après le mélange avec le diluant.

[0030] Selon une ou plusieurs mises en œuvre de l'invention, le procédé comporte 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.

[0031] 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, de préférence 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, de telle manière qu'un catalyseur colloïdal ou moléculaire, de préférence comportant du disulfure de molybdène, soit formé lorsque le précurseur de catalyseur réagit avec du soufre.

[0032] 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 groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, de préférence le molybdène, et comportant un support amorphe, de préférence de l'alumine.

[0033] 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

[0034] Les figures 1A à 1D illustrent le premier mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, dans lequel la fraction lourde non-asphalténique et la fraction plastique de la charge sont injectées séparément dans le réacteur d'hydroconversion, i.e. sans être mélangées avant leur introduction dans le réacteur d'hydroconversion. On parlera d'injection directe pour faire référence à ce premier mode de réalisation.

[0035] Les figures 2A à 2E illustrent le deuxième mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, dans lequel la fraction lourde non-asphalténique

et la fraction plastique de la charge sont mélangées avant leur introduction dans le réacteur d'hydroconversion. On parlera d'injection indirecte pour faire référence à ce deuxième mode de réalisation.

[0036] [Fig.1A]

[0037] La [Fig.1A] est un schéma fonctionnel illustrant une première variante du premier mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est chauffée avant son introduction, sous une forme sensiblement liquide, dans le réacteur d'hydroconversion.

[0038] [Fig.1B]

[0039] La [Fig.1B] est un schéma fonctionnel illustrant une deuxième variante du premier mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est mélangée à un diluant puis chauffée pour être injectée sous une forme sensiblement liquide dans le réacteur d'hydroconversion.

[0040] [Fig.1C]

[0041] La [Fig.1C] est un schéma fonctionnel illustrant une troisième variante du premier mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est injectée dans le réacteur d'hydroconversion sous forme de suspension.

[0042] [Fig.1D]

[0043] La [Fig.1D] est un schéma fonctionnel illustrant une quatrième variante du premier mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est injectée dans le réacteur d'hydroconversion sous forme de suspension via les moyens d'injection du catalyseur supporté.

[0044] [Fig.2A]

[0045] La [Fig.2A] est un schéma fonctionnel illustrant une première variante du deuxième mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est mélangée sous forme solide à la fraction lourde non-asphalténique.

[0046] [Fig.2B]

[0047] La [Fig.2B] est un schéma fonctionnel illustrant une deuxième variante du deuxième mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est mélangée sous forme solide à un diluant puis mélangée à la fraction lourde non-asphalténique.

[0048] [Fig.2C]

[0049] La [Fig.2C] est un schéma fonctionnel illustrant une troisième variante du deuxième mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est chauffée de manière à être sous une forme sensiblement liquide avant d'être mélangée à la fraction lourde non-asphalténique.

[0050] [Fig.2D]

[0051] La [Fig.2D] est un schéma fonctionnel illustrant une quatrième variante du deuxième mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est mélangée sous forme solide à un diluant puis chauffée de manière à être sous forme sensiblement liquide avant d'être mélangée à la fraction lourde non-asphalténique.

[0052] [Fig.2E]

[0053] La [Fig.2E] est un schéma fonctionnel illustrant une cinquième variante du deuxième mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention, selon laquelle la fraction plastique est chauffée de manière à être sous une forme sensiblement liquide, puis mélangée à un diluant avant d'être mélangée à la fraction lourde non-asphalténique.

[0054] Sur les figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou analogues. Néanmoins des éléments identiques ou analogues peuvent avoir des références différentes.

Description des modes de réalisation

[0055] 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 bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

[0056] Quelques définitions sont données ci-après pour une meilleure compréhension de l'invention.

[0057] 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 « consister ».

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] Dans la présente description, un mélange de substances sous forme de suspension, aussi appelé slurry, correspond, de manière usuelle, à un système formé de particules solides dispersées dans un liquide (dispersion liquide). Plus spécifiquement, une fraction plastique de la charge sous forme de suspension correspond à un système comportant des particules solides de plastique dispersées dans un liquide, par exemple un système comportant entre 1% poids et 50% poids de particules solides de plastiques dispersées dans un liquide, voire entre 1% poids et 30% poids ou encore entre 5% poids et 20% poids. La phase continue liquide dans laquelle sont dispersées les particules solides de plastique peut être un diluant et/ou la fraction lourde liquide non-asphalténique de la charge. Selon la définition qui est donnée elle ne comprend pas le ou les polymères de la fraction plastique qui seraient fondus.

[0061] 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 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.

[0062] 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 »), ac-

compagnées de réactions d'hydrogénation, d'hydrodéoxygénation, 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.

[0063] 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).

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] 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 feuillets de catalyseur qui contiennent seulement quelques molécules de catalyseur jointes ensemble (e.g. 15 molécules ou moins).

[0067] 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.

[0068] Le procédé selon l'invention et son fonctionnement sont décrits plus en détails ci-après, en se référant aux figures 1A à 2E représentant différentes variantes du procédé selon l'invention.

Dans toutes les variantes illustrées, certaines étapes du procédé d'hydroconversion sont similaires. Les sections de l'installation d'hydroconversion mettant en œuvre ces étapes similaires sont désignées sous la même référence dans les figures, comme par exemples les sections d'hydroconversion 20, de fractionnement 30 et de traitement(s) ultérieur(s) 40 décrites plus bas.

[0069] L'objet de l'invention est de proposer un procédé d'hydroconversion d'une charge comportant minoritairement une fraction plastique contenant au moins 70% en poids

de PE sous la forme haute et/ou basse densité, et majoritairement une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique contenant une partie d'au moins 90 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C, et contenant moins de1 % en poids d'asphaltènes, comprenant les étapes successives suivantes :

(a) le conditionnement et l'introduction de la charge dans une première section d'hydroconversion 20 comportant au moins un premier réacteur à lit bouillonnant ou à lit hybride 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 récupérer 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 (non représentée dans les figures) comportant au moins un deuxième réacteur à lit bouillonnant ou à lit hybride 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 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 350°C et 550°C, à une vitesse spatiale horaire par rapport au volume de chaque réacteur comprise entre 0,05 h^{-1} et 10 h^{-1}, et avec une quantité d'hydrogène comprise entre 50 Nm^3/m^3 et 5000 Nm^3/m^3,

(e) une étape de fractionnement de tout ou partie dudit premier effluent hydroconverti 105 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 lourd qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C.

La charge

[0070] Selon un aspect primordial de l'invention, la charge comprend minoritairement (i.e. moins de 50% poids) une fraction plastique et majoritairement (i.e. au moins 50% en poids) une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

[0071] Le fraction plastique constitue moins de 50% en poids de la charge (poids total de la charge), de préférence entre 0,1% et 49% poids de la charge, plus préférentiellement entre 0,5% et 45% en poids de la charge, encore plus préférentiellement entre 1% et 30% poids de la charge, de manière plus préférée entre 2% et 25% en poids de la charge, voire entre 2,5% et 20% poids de la charge.

[0072] La fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique contenant une partie d'au moins 90 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C, constitue au moins 50% en poids de la charge, de préférence entre 51 % et 99,9% poids de la charge, de préférence entre 55% et 99,5% en poids de la charge, de préférence entre 70% et 99% poids de la charge, et plus préférentiellement entre 75% et 98% poids de la charge voire entre 80% et 97,5% poids de la charge.

[0073] La somme de la fraction plastique et de la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est égale à 100% poids de la charge à convertir, envoyée à la première étape d'hydroconversion. Autrement dit, la charge à convertir est constituée de ladite fraction plastique et de ladite fraction lourde d'hydrocarbures.

Fraction plastique

[0074] La fraction plastique de la charge du procédé selon l'invention comprend des plastiques qui eux-mêmes comprennent plus particulièrement des polymères. Ainsi, par fraction plastique, on entend une fraction solide de plastiques comportant un ou plusieurs polymères comme définis plus bas, et pouvant contenir d'autres composés, tels que des additifs d'origine organique ou inorganique et/ou des impuretés d'usage en particulier issues du cycle de vie des matériaux et objets plastiques, et/ou issues du circuit de collecte et de tri des déchets. Par exemple, les impuretés d'usage peuvent être de type métalliques, organiques ou minérales ; il peut s'agir de résidus d'emballages, de résidus alimentaires ou de résidus compostables (biomasse). Les impuretés d'usage peuvent également comprendre du verre, du bois, du carton, du papier, de l'aluminium, du fer, des métaux, des pneus, du caoutchouc, des silicones, des polymères rigides, des polymères thermodurcissables, des produits ménagers, chimiques ou cosmétiques, des huiles usagées, de l'eau.

[0075] Les plastiques compris dans la fraction plastique de la charge du procédé selon l'invention sont généralement des rebus de production et/ou des déchets, notamment des déchets ménagers, des déchets du bâtiments ou encore des déchets d'équipements électriques et électroniques. De préférence, les déchets plastiques sont issus des filières de collecte et de tri. De manière générale, les plastiques ou matières plastiques sont généralement des polymères qui sont le plus souvent mélangés à des additifs, en vue de constituer après mise en forme des matériaux et objets diverses (pièces moulées par injections, tubes, films, fibres, tissus, mastics, revêtements, etc.). Les additifs utilisés dans les plastiques peuvent être des composés organiques ou des composés inorganiques. Ce sont par exemple des charges ou « fillers », colorants, pigments, plastifiants, modificateurs de propriétés, retardateur de combustion, etc.

[0076] La fraction plastique de la charge du procédé selon l'invention comprend donc des polymères, et en particulier des thermoplastiques.

[0077] Selon l'invention, la fraction plastique de la charge contient au moins 70% en poids,

de préférence au moins 80% poids, de manière préférée au moins 90% poids, et de manière très préférée au moins 95% poids, voire est constituée (100%), de polyéthylène (PE) sous la forme haute et/ou basse densité. Le polyéthylène désigne les polymères d'éthylène et appartient à la famille des polyoléfines, HDPE et LDPE étant des homopolymères. En particulier, la fraction plastique peut comprendre au moins 70% en poids de PE sous les forme haute et basse densité, par exemple comprendre de 50% à 95% en poids de LDPE et de 5% à 50% en poids de HDPE, en particulier de 55% à 70% en poids de LDPE et de 30% à 45% en poids de HDPE.

[0078] La fraction plastique de la charge peut comprendre jusqu'à 30% en poids, de préférence jusqu'à 20% en poids, voire jusqu'à 10% ou même 5% en poids, d'autres polymères et/ou additifs et impuretés d'usage.

[0079] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction plastique de la charge comprend du PE tel que défini plus haut en mélange avec d'autres polymères, et en particulier en mélange avec des thermoplastiques et/ou des mélanges de thermoplastiques et autres polymères, et des composés autres que ces thermoplastiques et polymères, notamment les additifs avantageusement utilisés pour formuler la matière plastique et généralement des impuretés d'usage issues du cycle de vie des matériaux et objets plastiques, et/ou issues du circuit de collecte et de tri des déchets.

En particulier, la fraction plastique de la charge peut comprendre jusqu'à 30% en poids de polymères autres que le PE sous la forme haute et/ou basse densité choisis parmi d'autres polymères d'alcènes comme le polypropylène (PP), des copolymères de l'éthylène et du propylène, des polymères styréniques comme le polystyrène (PS), et leurs mélanges.

[0080] La fraction plastique de la charge peut également comprendre jusqu'à 5% en poids d'autres polymères choisis parmi le poly(chlorure de vinyle) (PVC), les polyamides (PA), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), et le polyéthylène téréphtalate (PET), et leurs mélanges.

[0081] La fraction plastique de la charge comprend généralement moins de 30% en poids de ces additifs et impuretés d'usage, de préférence moins de 20% en poids, et de manière préférée moins de 10% en poids, et de manière très préférée moins de 6% en poids, d'additifs et impuretés par rapport au poids total de la fraction plastique de la charge.

[0082] Il est entendu que la somme des composants cités, polymères et diverses impuretés, constitue 100% poids de la fraction plastique.

[0083] Ladite fraction plastique de la charge peut avantageusement être prétraitée en amont du procédé de manière à au moins éliminer tout ou partie des impuretés d'usage dites grossières, c'est-à-dire des impuretés d'usage sous forme de particules de taille supérieure ou égale 10 mm, de préférence supérieure ou égale à 5 mm, voire supérieure ou égale à 1 mm, par exemple des impuretés d'usage de type bois, papier, biomasse,

fer, aluminium, verre, etc., et de la mettre en forme généralement sous forme de particules (solides divisés) de manière à faciliter le traitement dans le procédé. Ce prétraitement peut comprendre une étape de broyage, une étape de lavage à pression atmosphérique et/ou une étape de séchage. Ce prétraitement peut être réalisé sur un site différent, par exemple dans un centre de collecte et de tri des déchets, ou sur le même site où est mis en œuvre le procédé de traitement selon l'invention. De manière préférée, ce prétraitement permet de réduire la teneur en impuretés d'usage à moins de 6% en poids. A l'issue du prétraitement, la charge est généralement stockée sous forme de particules, par exemple sous forme de broyats ou de poudre, de manière à faciliter la manipulation et le transport jusqu'au procédé.

[0084] Dans la présente description, on désigne par « impuretés plastiques » tous les composés de la fraction plastique qui ne sont pas des polymères et qui ne sont pas susceptibles d'être convertis lors du ou des étapes d'hydroconversion du procédé. Par exemple, certains additifs organiques peuvent être au moins en partie convertis lors de l'hydroconversion, au même titre que les polymères. Ceux-là ne sont donc pas considérés comme impuretés plastiques. En revanche, certains des additifs inorganiques peuvent être éliminés lors de l'hydroconversion, par exemple ceux contenant des métaux, et/ou du soufre, et/ou de l'azote, et/ou de l'oxygène, et/ou d'autres hétéroatomes (Cl, Br, etc.). Ils sont quant à eux considérés comme des impuretés plastiques.

[0085] ***Fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique***

[0086] La fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge du procédé selon l'invention est une fraction lourde d'hydrocarbures contenant une partie d'au moins 90% en poids ayant une température d'ébullition (température initiale 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.

[0087] Par « non-asphalténique » on entend que la fraction lourde d'hydrocarbures comporte une teneur en asphaltènes, en particulier en asphaltènes C_7 (composés insolubles à l'heptane selon la norme ASTM D 6560, correspondant également à la norme NF T60–115), inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,5% en poids, voire inférieure ou égale à 0,1% en poids, ou même inférieure ou égale à 0,05 % en poids.

[0088] Cette fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge peut provenir du raffinage d'un pétrole brut ou du traitement d'une autre source hydrocarbonée dans une raffinerie, notamment être issue de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut et/ou d'effluents provenant d'unités de conversion thermique, d'hydrotraitement, d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion.

[0089] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-

asphalténique est d'origine fossile.

[0090] De préférence, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge est un distillat sous vide (DSV ou encore VGO) et/ou une huile désasphaltée (DAO), avantageusement issus de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut et/ou d'effluents provenant d'unités de conversion thermique, d'hydrotraitement, d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion.

[0091] La fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique telle que définie est avantageusement utilisée sous forme liquide. A titre indicatif, une telle fraction, en particulier un VGO ou une DAO est généralement liquide à une température supérieure à 60°C.

[0092] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge du procédé contient une partie d'au moins 90% en 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, et contient une partie d'au plus 20% en poids ayant une température d'ébullition d'au moins 540°C, correspondant typiquement à une définition d'un distillat sous-vide.

[0093] De manière préférée, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge est constituée d'un ou plusieurs distillats sous vide, provenant soit directement du pétrole brut (aussi appelé « Straight Run Vacuum Gas Oil » selon la terminologie anglo-saxonne pour un VGO issu de la distillation directe du pétrole brut), soit de coupes provenant d'autres unités de raffinage, telles que, entre autres, des unités de craquage, comme le craquage catalytique en lit fluide FCC (pour « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne) et l'hydrocraquage, et d'unités de conversion thermique, comme les unités de cokéfaction ou les unités de viscoréduction.

[0094] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge est constituée d'une ou plusieurs huiles désasphaltées (DAO) issues d'une unité de désasphaltage au solvant (raffinats de l'unité de désasphaltage), par exemple issues du désasphaltage au solvant de résidus (de distillation directe ou issus de procédés de conversion).

[0095] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge est constituée d'une ou plusieurs coupes aromatiques extraites d'une unité de production de lubrifiants.

[0096] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge comprend, et peut être constituée par, un effluent de craquage catalytique en lit fluidisé FCC comme une huile lourde de recyclage (HCO pour Heavy cycle Oil selon la terminologie anglo-saxonne) ou une huile légère de recyclage (LCO pour Light Cycle Oil selon la terminologie anglo-saxonne).

[0097] La fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge peut également

être issue d'un procédé de liquéfaction directe de charbon, par exemple un VGO et/ou une DAO issu d'un tel procédé (par exemple le procédé H-Coal™).

[0098] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge est issue d'un procédé de liquéfaction directe de la biomasse lignocellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière, en particulier un VGO et/ou une DAO issu d'un tel procédé.

[0099] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge n'est pas issue d'un procédé de liquéfaction directe de la biomasse lignocellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière.

[0100] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge est issue d'un procédé de liquéfaction, de préférence la pyrolyse, de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération (CSR), et de préférence un VGO et/ou une DAO issu d'un tel procédé.

Les pneus sont en général principalement constitués de gommes pour leur propriété élastique (mélange d'élastomères de type caoutchoucs naturels et synthétiques réticulés, additionnés d'adjuvants du type silice, résine, soufre, oxyde de zinc, noir de carbone, etc.) et de fibres textiles et métalliques pour leur propriété de renfort.

Les 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 viscose 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.

Le procédé de liquéfaction de plastique et/ou de pneus et/ou de CSR peut être une pyrolyse thermique, une pyrolyse catalytique, une hydropyrolyse (pyrolyse en présence d'un catalyseur et d'hydrogène), ou encore une conversion hydrothermale.

[0101] Toutes ces fractions lourdes hydrocarbonées peuvent être utilisées pour constituer la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge traitée selon l'invention, seules ou en mélange.

[0102] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est choisie parmi les fractions suivantes, seules ou en mélange :

i) un distillat sous-vide issu de la distillation directe du pétrole brut ou issu d'autres

procédés de raffinage choisis parmi les procédés de craquage, de préférence un procédé de craquage catalytique en lit fluide ou un procédé d'hydrocraquage, les procédés de conversion thermique, de préférence un procédé de cokéfaction ou un procédé de viscoréduction, les procédés de liquéfaction du charbon, les procédés de liquéfaction de la biomasse, les procédés de liquéfaction, de préférence la pyrolyse, de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR, et/ou

(ii) une huile désasphaltée issue d'un procédé de désasphaltage au solvant, de préférence issue du désasphaltage au solvant d'un résidu de distillation directe d'un pétrole brut ou d'autres procédé de raffinage, et/ou

(iii) une ou plusieurs coupes aromatiques extraites d'une unité de production de lubrifiants.

[0103] La fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge traitée selon l'invention contient généralement des impuretés, comme du soufre et de l'azote. Elle peut aussi contenir du carbone de Conradson, ou d'autres impuretés comme des métaux en faible teneur, voire des asphaltènes, en particulier des asphaltènes C_7 qui sont insolubles à l'heptane, en très petite quantités comme décrit plus haut, la fraction lourde d'hydrocarbures étant définie comme « non-asphalténique ».

La teneur en métaux, par exemple la teneur cumulée en nickel et vanadium, ou encore la teneur cumulée en nickel, vanadium et fer, est de préférence inférieures à 100 ppm en poids, de préférence inférieures à 50 ppm en poids, voire inférieures à 20 ppm en poids.

La teneur en soufre peut être supérieure ou égale à 0,1% en poids, voire supérieure ou égale à 0,5 % ou 1%, et peut être supérieure ou égale à 2% en poids. Généralement, la teneur en soufre est inférieure ou égale à 5% en poids, voire inférieure ou égale à 3% en poids pour les charges de type VGO.

La teneur en azote peut être supérieure ou égale à 1 ppm en poids, voire supérieure ou égale à 500 ppm poids ou même 0,1 % en poids. Elle est en général inférieure ou égale à 1% en poids.

La teneur en carbone Conradson peut être supérieure ou égale à 1% en poids, voire aller jusqu'à 15% en poids en particulier pour une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de type DAO. A titre indicatif, un VGO peut comprendre entre 1% et 5% en poids de carbone Conradson, et une DAO comprendre entre 2% et 15% en poids de carbone Conradson. La teneur en carbone Conradson est définie par la norme ASTM D 482 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.

[0104] Ces teneurs sont exprimées en % (ppm) en poids du poids total de la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge.

[0105] **(a) Etape de conditionnement et d'injection de la charge dans le premier réacteur d'hydroconversion**

[0106] 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 à lit bouillonnant ou à lit hybride comprenant un premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion.

[0107] Par conditionnement de la charge on entend sa mise en condition pour l'étape (b) qui suit d'hydroconversion de la charge une fois introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion, c'est-à-dire sa mise dans un état et à des conditions de température et de pression adaptées à l'hydroconversion dans le premier réacteur d'hydroconversion.

[0108] La fraction plastique de la charge peut être introduite en suspension dans le premier réacteur d'hydroconversion, ou sous une forme essentiellement liquide, préalablement mélangée ou non avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge.

[0109] Par fraction plastique sous une forme sensiblement liquide, on entend qu'au moins 80% en poids du ou des polymères de la fraction plastique sont sous une forme liquide, préférablement au moins 90% en poids, plus préférablement au moins 95% en poids, et encore plus préférablement au moins 98% en poids. On entend par polymères de la fraction plastique sous une forme liquide des polymères qui ne sont pas sous une forme solide, cette dernière étant généralement considérée comme correspondant aux états cristallin, semi-cristallin et amorphe d'un polymère.

[0110] La fraction plastique, sous forme de particules solides ou sous une forme essentiellement liquide, est de préférence mélangée avec un diluant avant son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, et le cas échant avant son mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge. Ledit diluant, qui est désigné sous le terme « diluant plastique » dans la présente description, référencé 107 dans les figures, est formé par un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures liquides de même nature que la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique, et dont les exemples ne sont décrits à nouveau ici, ou une fraction d'hydrocarbures non-asphalténique plus légère comme un gazole léger (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 200°C à 360°C), des hydrocarbures liquides plus légers comme du xylène, du toluène, une essence, leurs mélanges, etc. Le diluant plastique 107 peut avoir une fonction de solvant de la fraction plastique, en particulier du ou des polymères de la fraction plastique.

[0111] Différentes mises en œuvre de l'étape (a) sont possibles, qui se distinguent à un premier niveau par la manière dont la charge est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion :

- selon un premier mode de réalisation de l'invention, appelé « injection directe » dans la présente description, la fraction plastique et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique sont injectées séparément dans le premier réacteur d'hydroconversion (i.e. sans être mélangées avant leur introduction dans le réacteur d'hydroconversion). Ce premier mode de réalisation permet notamment de limiter le risque d'incompatibilité des fractions lourde d'hydrocarbures et plastique de la charge, qui pourrait provoquer une démixtion ou une précipitation d'asphaltènes par exemple. Selon ce premier mode de réalisation, différentes variantes peuvent être mises en œuvre et mieux décrites plus bas en relation avec les figures 1A, 1B, 1C et 1D. Ces variantes se distinguent à un deuxième niveau par le fait que la fraction plastique est introduite dans le réacteur d'hydroconversion sous une forme principalement liquide (figures 1A et 1B) ou sous la forme d'un slurry (figures 1C et 1D).
- selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, appelé « injection indirecte » dans la présente description, la fraction plastique et la fraction lourde d'hydrocarbures sont mélangées avant leur introduction dans le réacteur d'hydroconversion. Ce deuxième mode de réalisation a notamment pour avantage une meilleure dispersion/ solubilisation de la fraction plastique dans la charge, et une telle charge plus homogène introduite dans le réacteur 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 » selon la terminologie anglo-saxonne), ce qui peut contribuer à diminuer les coûts d'investissements. Là encore, selon ce deuxième mode de réalisation, différentes variantes peuvent être mises en œuvre, décrites ci-dessous en relation avec les figures 2A, 2B, 2C, 2D, et 2E. Ces variantes se distinguent à un deuxième niveau par le fait que la fraction plastique est sous forme solide ou de slurry (figures 2A et 2B), ou alternativement sous forme essentiellement liquide (figures 2C, 2D et 2E) lorsqu'elle est mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

[0112] Dans les figures, les flèches en gras représentent un flux dans lequel la fraction plastique est sous une forme sensiblement liquide (i.e. au moins 90% poids, de préférence au moins 95% poids, et plus préférentiellement au moins 98 % poids de la fraction plastique est sous forme liquide), et les rectangles grisés représentent des dispositifs dans lesquels la fraction plastique est chauffée de manière à fondre.

[0113] *Injection directe : fractions injectées séparément dans le réacteur d'hydroconversion*

Etape (a1)

[0114] La [Fig.1A] illustre une première variante du premier mode de réalisation, dans laquelle l'étape (a) de conditionnement et d'injection de la charge est une étape (a1)

d'extrusion de la fraction plastique et d'introduction de ladite fraction plastique extrudée dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20. La fraction plastique est ainsi introduite dans ledit réacteur sous une forme sensiblement liquide.

[0115] Les étapes et dispositifs associés autres que l'étape (a) de la [Fig.1A] sont décrits plus loin dans la description.

[0116] L'extrusion est classiquement un procédé qui permet l'injection ou la mise en forme d'un polymère se présentant initialement à l'état solide. Selon un procédé d'extrusion, la matière est transportée via une ou plusieurs vis, malaxée et chauffée, ce qui permet de la fondre. Et en même temps, la ou les vis véhiculent la matière et la font monter en pression, ce qui permet de l'injecter dans une filière ou dans un moule.

[0117] Selon cette première variante du premier mode de réalisation de l'invention, l'extrusion de la fraction plastique est un moyen d'introduire la fraction plastique qui est solide à température ambiante dans le réacteur d'hydroconversion opérant sous haute pression et température. L'extrusion permet donc de chauffer, en vue de liquéfier, et de mettre en pression la fraction plastique aux conditions opératoires du premier réacteur d'hydroconversion tel qu'opéré à l'étape (b).

[0118] La matière n'est pas injectée dans une filière ou un moule comme dans un procédé classique d'extrusion, ne constituant ainsi pas un procédé de mise en forme, mais elle est injectée directement dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20.

[0119] Selon cette première variante du premier mode de réalisation de l'invention, la fraction plastique sous forme de particules solides 102 est envoyée dans une extrudeuse 10, de préférence avec un diluant plastique 107 tel que décrit plus haut, dans laquelle elle est progressivement chauffée jusqu'à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique, et mise à la pression dudit premier réacteur d'hydroconversion lors d'un convoyage, de préférence pendant une durée inférieure à 15 minutes, et la fraction plastique ainsi extrudée 103 est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20.

[0120] Lors de l'extrusion, la fraction plastique est de préférence progressivement chauffée à une température supérieure à sa température de fusion de manière à fondre. Avantageusement, au moins 80% en poids de la fraction plastique est sous forme liquide (fondue) à l'issue de l'extrusion, très avantageusement au moins 90% en poids, préférentiellement au moins 95% en poids, voire 98% en poids. Comme décrit plus haut, la fraction plastique contient en général d'autres composés que des polymères, notamment des impuretés plastiques. Certains de ces composés non polymériques, y compris les impuretés plastiques, peuvent être insolubles et/ou comporter un point de fusion plus élevé que le ou les polymères de la fraction plastique. Même si la totalité

du ou des polymères fondent, une partie de la fraction liquide, en tenant compte des composés non polymériques, peut donc rester sous une forme solide. Ceci est vrai pour toutes les étapes décrites ci-dessous dans lesquelles un chauffage aboutit à la liquéfaction totale ou presque de la fraction plastique.

[0121] La température d'extrusion est fonction de la composition en polymère(s) de la fraction plastique (nature et proportion(s) du/des polymères). Elle peut aussi dépendre d'un diluant plastique 107 ajouté à la fraction plastique lors de l'extrusion.

[0122] De préférence, l'extrudeuse 10 est opérée à une température comprise entre une température de 25°C inférieure à la température de fusion de la fraction plastique et une température de 25°C supérieure à la température de fusion de la fraction plastique.

[0123] Dans le cas où la fraction plastique comprend un mélange de polymères, l'extrudeuse 10 est opérée à une température comprise entre une température de 25°C inférieure à la température de fusion du polymère le moins réfractaire (i.e. qui a la température de fusion la plus basse) de la fraction plastique et une température de 25°C supérieure à la température de fusion du polymère le plus réfractaire (i.e. qui a la température de fusion la plus haute) de la fraction plastique.

Avantageusement, la fraction plastique est de préférence progressivement chauffée dans l'extrudeuse 10 à une température supérieure à la température de fusion du polymère qui a le point de fusion le plus haut.

[0124] A titre indicatif, la température de fusion du polyéthylène (PE) est comprise entre environ 85°C et 140°C. La température de fusion d'autres polymères comme le polypropylène (PP) est d'environ 170°C, et la température de fusion du polystyrène est comprise entre environ 240°C et 270°C.

[0125] La température de l'extrusion est de préférence telle qu'on limite la dégradation thermique du ou des polymères qui pourrait aboutir à la formation de solides indésirables. Par exemple, la température de l'extrusion est avantageusement inférieure à 200°C.

[0126] De préférence, l'extrudeuse 10 est opérée à une température comprise entre 60°C et 295°C, plus préférentiellement entre 60° et 195°C.

[0127] Avantageusement, l'extrudeuse 10 est opérée à une température comprise entre 60°C et 165°C, de manière à fondre une fraction plastique comportant principalement du PE.

[0128] La température d'opération de l'extrudeuse est avantageusement adaptée selon la composition de la fraction plastique.

[0129] Avantageusement, l'extrudeuse 10 comprend au moins une section de convoyage à vis, dite section d'extrusion, alimentée par la fraction plastique.

[0130] Le temps de séjour dans cette section d'extrusion (volume de ladite section divisée par le débit volumique de fraction plastique) est avantageusement inferieur a 15 minutes, de préférence inférieur à 10 minutes, et de manière préférée inférieure à 2

minutes.

[0131] Ladite section d'extrusion est avantageusement connectée à un système d'extraction sous vide de manière à éliminer des impuretés telles que des gaz dissous, des composés organiques légers et/ou de l'humidité qui peuvent être présents dans la fraction plastique.

[0132] Ladite section d'extrusion peut également avantageusement comprendre un système de filtration pour éliminer des particules solides de taille indésirable, par exemple de taille supérieure à 200 µm, et de préférence de taille supérieure 40 µm, telles que des particules de sable. Si un diluant est utilisé, la viscosité pouvant diminuer, il est possible de filtrer des particules de taille plus petite, par exemple de taille supérieure à 3 µm.

[0133] La fraction plastique est avantageusement mise en contact avec un diluant plastique hydrocarboné 107, issu du procédé d'hydroconversion selon l'invention ou non, et de préférence issu du procédé d'hydroconversion, au sein de ladite section d'extrusion de l'extrudeuse 10.

L'utilisation d'un diluant plastique présente les avantages suivants :

- réduire la viscosité de la fraction plastique, ce qui permet notamment de transporter facilement la fraction plastique diluée sur de plus grandes distances ;
- réduire la température de fonctionnement de l'extrudeuse 10, et éventuellement limiter la dégradation thermique du ou des polymères de la fraction plastique. Il est par exemple possible d'extruder, au moins après le ou les points de mise en contact avec le diluant plastique 107, à partir d'une température plus basse que la température de 25°C inférieure à la température de fusion de la fraction plastique ;
- amorcer la dispersion du ou des polymères de la fraction plastique dans une phase peu visqueuse de manière qu'il(s) se mélange(nt) plus facilement avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique au sein du premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20.

[0134] De manière séparée à l'introduction de la fraction de plastique extrudée, diluée ou pas, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0135] Préalablement à son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge.

[0136] Le précurseur de catalyseur entrainé 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 H_2S 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.

La précurseur de catalyseur comprend préférablement 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 préférablement 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 préférablement dans une plage de 150°C à 300°C, et le plus préférablement 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 précurseur 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 non-asphalténique à une température inférieure à 250°C.

[0137] 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.

[0138] 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.

[0139] Le précurseur de catalyseur 104 peut être pré-mélangé avec un diluant pour former un mélange de précurseur dilué, ledit prémélange étant préférablement mis en œuvre 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 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 est de préférence une huile hydrocarbonée de même type que la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge, dont les exemples ne sont pas décrits à nouveau ici, typiquement un distillat sous vide.

Ensuite, le précurseur dilué peut être mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 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 non-asphalténique avant la formation du catalyseur entrainé. Cependant, un temps de mélange long, par exemple un mélange de 24 heures, peut engendrer pour certaines opérations industrielles un coût rédhibitoire.

[0140] 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 non-asphalténique, particulièrement dans la période relativement courte requise pour que des opérations industrielles à grande échelle soient économiquement viables.

[0141] 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 non-asphalténique afin que le

précurseur de catalyseur soit complètement/intimement mélangé avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique. Afin d'obtenir un mélange suffisant avant formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire, le précurseur dilué et la fraction lourde non-asphalténique sont plus préférablement mélangés pendant une période 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 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.

[0142] La fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 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, avant l'introduction de la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique dans le premier réacteur d'hydroconversion. Préférablement, la pression manométrique est comprise entre 0 MPa et 25 MPa, plus préférablement comprise entre 0,01 MPa et 5 MPa.

[0143] La fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101, pouvant contenir le précurseur de catalyseur entrainé, dilué ou non, peut être chauffée dans au moins un dispositif de préchauffage avant d'être introduite dans le réacteur d'hydroconversion. Ce pré–chauffage peut aider à atteindre une température cible dans le premier réacteur d'hydroconversion à l'étape ultérieure (b). Le préchauffage est de préférence réalisé à température comprise 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. Ce préchauffage peut être réalisé à une température qui est 100°C inférieure, de préférence 50°C inférieure, à la température d'hydroconversion dans le réacteur d'hydroconversion. La pression absolue lors de ce préchauffage peut être compris entre la pression atmosphérique (e.g. 0,101325 MPa) et 38 MPa, préférablement entre 5 MPa et 25 MPa, et préférablement entre 6 MPa et 20 MPa. Le préchauffage provoque avantageusement une libération du soufre contenu dans la fraction lourde hydrocarbonée non-asphalténique qui peut se combiner avec le métal du précurseur de catalyseur. Le

catalyseur colloïdal ou moléculaire peut se former, ou au moins commencer à se former, in situ dans la fraction lourde hydrocarbonée non-asphalténique lors de cette étape de préchauffage. Afin de former le catalyseur colloïdal ou moléculaire, du soufre doit être disponible (e.g. en tant qu'H_2S) pour se combiner avec le métal de la composition de précurseur de catalyseur dispersée. Le catalyseur entraîné peut aussi se former à l'étape (b) d'hydroconversion.

[0144] Dans le cas où la fraction lourde hydrocarbonée non-asphalténique comprend du soufre en quantité suffisante ou en excès, le catalyseur activé final peut être formé in situ par chauffage de ladite lourde à une température suffisante pour libérer le soufre de celle-ci. Une source de soufre peut ainsi être de l'H_2S dissous dans la fraction lourde hydrocarbonée non-asphalténique, ou de l'H_2S contenu dans de l'hydrogène recyclé au réacteur d'hydroconversion, ou de l'H_2S provenant de molécules organiques soufrées présentes dans la fraction lourde hydrocarbonée non-asphalténique ou éventuellement introduites préalablement dans ladite fraction lourde non-asphalténique (ex : injection de disulfure de diméthyle, de thioacétamide, de toute charge hydrocarbonée contenant du soufre du type mercaptans, de sulfures, de pétrole contenant du soufre, de gasoil contenant du soufre, de distillat sous vide contenant du soufre, de résidu contenant du soufre).

Ainsi, une source de soufre peut être des composés du soufre dans la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique ou un composé du soufre ajouté à ladite fraction lourde.

La température lors du préchauffage de la fraction lourde d'hydrocarbures et/ou à l'étape (b) permet la formation du catalyseur de type sulfure métallique.

[0145] La concentration en métal du catalyseur, préférablement en Mo, dans la charge (i.e. ensemble fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique et fraction plastique) 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.

[0146] Préférablement, le catalyseur colloïdal ou moléculaire comprend du disulfure de molybdène.

Etape (a2)

[0147] Alternativement, à l'étape (a) la fraction plastique sous forme de particules solides peut être mélangée avec un diluant plastique dans une section de mélange et chauffée une section de chauffage de manière à obtenir une fraction plastique essentiellement liquide (e.g. à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique, de préférence comprise entre 60°C et 295°C), avant son introduction dans le

premier réacteur d'hydroconversion, l'étape de chauffage pouvant être réalisée avant ou après le mélange avec le diluant plastique, et de préférence après le mélange avec le diluant plastique.

[0148] Ainsi, l'étape (a) peut être une étape (a2) d'injection directe de la fraction plastique sous une forme essentiellement liquide après que ladite fraction plastique a été mélangée avec un diluant plastique 107 pour former un slurry ensuite chauffé de manière à obtenir une fraction plastique essentiellement liquide.

[0149] La [Fig.1B] illustre cette deuxième variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention.

[0150] Cette variante a notamment pour avantage de mettre en œuvre des équipements simples et peu couteux.

[0151] La fraction plastique sous forme de particules solides 102 est préalablement mélangée avec un diluant plastique 107 dans une section de mélange 11 pour former une suspension 108, puis ladite suspension 108 est envoyée dans une section de chauffage 12 pour être chauffée à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique, de manière que les particules solides de la fraction plastique en suspension fondent, et ladite fraction plastique chauffée 109 est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20.Le mélange du diluant plastique 107 et de la fraction plastiques sous forme de particules 102 dans la section de mélange 11 est de préférence effectué à la pression atmosphérique ou une pression proche de la pression atmosphérique.

De préférence, lors de l'étape de mélange dans la section de mélange 11, la température est telle que la suspension 108 présente une viscosité cinématique inférieure à $0{,}3.10^{-3}$ m^2/s, correspondant à la viscosité d'un fluide pompable. La température à cette étape est de préférence inférieure à la température opérée à l'étape de chauffage décrite plus bas, dans le cas où les étapes de mélange est dissociée et précède celle de chauffage.

La section de mélange 11 peut comprendre une cuve de mélange comportant des moyens de brassage dynamique pour une mise en suspension, par exemple un agitateur et/ou une pompe de recirculation.

[0152] A l'issue du chauffage de la suspension 108, au moins 90% en poids de la fraction plastique chauffée 109 est avantageusement sous forme liquide, très avantageusement au moins 95% en poids, préférentiellement au moins 98% en poids.

[0153] Ce qui a été décrit pour les conditions de température de l'extrudeuse 10 à l'étape (a1) s'applique pour le chauffage de la suspension à l'étape (a2), et n'est donc pas répété ici.

Il est toutefois à nouveau précisé que la température de chauffage peut aussi dépendre du diluant plastique 107 utilisé, un tel diluant plastique pouvant en par-

ticulier, selon sa nature, permettre à la fraction plastique en suspension de fondre à plus basse température.

[0154] La section de chauffage 12 comprend tout moyen de chauffage connu d'un homme de l'art capable de chauffer une fraction plastique en suspension 108. La section de chauffage 12 peut comprendre un four comprenant au moins un compartiment de chauffage, et/ou des tubes dans lesquels la suspension 108 s'écoule, un type quelconque d'échangeur de chaleur approprié, etc.

[0155] Selon une configuration, la section de mélange 11 et la section de chauffage 12 peuvent faire partie d'un même dispositif configuré pour mettre en œuvre de manière consécutive le mélange puis le chauffage de l'étape (a2).

[0156] Avant son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la fraction de plastique chauffée 109 subit de préférence 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. Elle peut également être soumise à une étape de filtration visant par exemple à éliminer des particules solides de la fraction plastique pouvant faire partie des impuretés plastiques, telles que du sable, du verre, des métaux, certains additifs appelés « fillers » selon la terminologie anglo-saxonne, etc.

[0157] De manière séparée à l'introduction de la fraction de plastique chauffée 109, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0158] Préalablement à son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0159] Selon une autre variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention non représentée, l'étape (a) peut être une étape (a'2) d'injection directe de la fraction plastique sous une forme essentiellement liquide après que ladite fraction plastique a été chauffée de manière à obtenir une fraction plastique essentiellement liquide, puis mélangée avec un diluant plastique 107 pour former une fraction plastique diluée introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion.

[0160] Selon encore une autre variante, l'étape de mélange et celle de chauffage sont effectuées simultanément, les sections de mélange et de chauffage faisant alors partie d'un même dispositif configuré pour mettre en œuvre de manière simultanée le mélange et le chauffage.

Etape (a3)

[0161] Alternativement, l'étape (a) peut être une étape (a3) d'injection directe de la fraction plastique en suspension dans le premier réacteur d'hydroconversion.

[0162] La [Fig.1C] illustre cette troisième variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention.

[0163] Cette variante a notamment pour avantage de mettre en œuvre des équipements simples et peu couteux.

[0164] Selon l'étape (a3), la fraction plastique sous forme de particules solides 102 est préalablement envoyée dans un mélangeur 13 pour être mélangée avec un diluant plastique 107 et former une suspension 110, puis ladite fraction plastique sous forme de suspension 110 est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20.

[0165] Le mélange du diluant plastique 107 et de la fraction plastique 102 dans le mélangeur est de préférence réalisé à une température supérieure ou égale à la température ambiante, e.g. 15°C, et inférieure à la température de fusion de ladite fraction plastique (ou inférieure à la température de fusion du polymère qui a le point de fusion le plus bas si ladite fraction plastique comporte un mélange de polymères). Une température légèrement plus basse que la température de fusion de la fraction plastique peut constituer la borne haute pour la température du mélange, car le diluant plastique 107 utilisé, selon sa nature, a une influence sur la température à laquelle la fraction plastique peut être dissoute (dans le cas où le diluant plastique ait une fonction de solvant).

[0166] Selon une configuration, le mélange peut être réalisé à une température supérieure ou égale à 50°C ou même 75°C et inférieure à 140°C, ou encore réalisé à une température supérieure ou égale à 50°C ou même 75°C et inférieure à 85°C, par exemple bien adaptée à l'utilisation d'un VGO en tant que diluant plastique et à la fraction plastique comportant principalement du PE en tant que polymère.

[0167] Le mélange peut être actif ou pas. Des exemples d'appareils de mélange actif qui peuvent être utilisés 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.

[0168] De manière séparée à l'introduction de la fraction de plastique en suspension 110, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 est introduite dans le premier

réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0169] Préalablement à son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0170] Avant leur introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la fraction de plastique en suspension 110 et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peuvent subir une étape de mise en pression pour être adaptée à la pression opérée dans le premier réacteur d'hydroconversion.

Etape (a4)

[0171] Alternativement, l'étape (a) peut être une étape (a4) d'injection directe de la fraction plastique dans le réacteur d'hydroconversion sous forme de suspension via les moyens d'injection du catalyseur supporté poreux d'hydroconversion dans ledit réacteur d'hydroconversion.

[0172] La [Fig.1D] illustre cette quatrième variante du premier mode de réalisation du procédé selon l'invention.

[0173] Cette variante a notamment pour avantage d'utiliser des moyens existants d'injection de particules (le catalyseur supporté) dans le réacteur pour injecter la fraction plastique de la charge.

[0174] Selon l'étape (a4), la fraction plastique sous forme de particules solides 102 est préalablement mélangée avec un diluant plastique 107 et avec le premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion dans une boite de distribution et de mélange 14 pour former une suspension 112, puis ladite suspension 112 est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20 via des moyens d'injection du catalyseur dans ledit réacteur.

[0175] La boite de distribution et de mélange 14 fait partie d'un dispositif de soutirage et d'injection de catalyseur supporté poreux dans le premier réacteur d'hydroconversion.

[0176] De préférence, la fraction plastique sous forme de particules solides 102 est envoyée dans la boite de distribution et de mélange 14 de manière intermittente.

[0177] Le premier réacteur d'hydroconversion, comme chaque réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant ou hybride utilisé dans le procédé selon l'invention, comprend des moyens d'injection et de soutirage du catalyseur supporté dans ledit réacteur.

En effet, un aspect essentiel du fonctionnement des réacteurs à lit bouillonnant ou hybride est le remplacement en continu du catalyseur supporté. Un remplacement de catalyseur est généralement requis dans tous les procédés d'hydroconversion

d'hydrocarbures, car le catalyseur supporté se désactive principalement par dépôt de métaux contenus dans la charge, e.g. sous forme de sulfure de vanadium et de sulfure de nickel, et par dépôt de coke. La technologie du lit bouillonnant, si elle permet en effet d'augmenter in fine le temps entre deux arrêts du procédé de conversion par un renouvellement continu du catalyseur, comparativement à d'autres technologies comme celles du lit fixe, nécessite la mise en place d'un système de renouvellement en continu du catalyseur, avec un soutirage et un appoint de catalyseur, par exemple quotidien. Le catalyseur usé, soutiré du réacteur, peut être envoyé dans une zone de régénération dans laquelle le carbone et le soufre qu'il renferme sont éliminés. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de réjuvénation dans laquelle la majeure partie des métaux déposés est éliminée, avant d'envoyer le catalyseur usé et réjuvéné dans une zone de régénération dans laquelle le carbone et le soufre qu'il renferme sont éliminés. Le catalyseur régénéré ou réjuvéné peut ensuite être réintroduit dans le réacteur, éventuellement en association avec du catalyseur frais, par les moyens d'injection du catalyseur.

[0178] Typiquement, les moyens d'injection et de soutirage du catalyseur supporté comportent au moins un conduit débouchant dans la zone d'expansion du catalyseur supporté du réacteur pour l'introduction du catalyseur supporté frais (et/ou régénéré et/ou réjuvéné) dans la zone d'expansion du catalyseur supporté du réacteur et le soutirage de catalyseur usé de ladite zone. L'introduction et le soutirage peuvent se faire avec le même conduit, ou par le biais de conduits distincts, nécessitant alors au moins deux conduits, un conduit d'injection pour l'injection de catalyseur supporté dans le réacteur et un conduit pour le soutirage du catalyseur usé.

[0179] Selon l'étape (a3), la suspension 112, formée par le mélange de la fraction plastique sous forme de particules 102, le catalyseur supporté 111 et le diluant plastique 107 dans la boite de distribution et de mélange 14, est injectée dans le réacteur via les moyens d'injection du catalyseur supporté, en particulier par un conduit relié à une extrémité à ladite boite de distribution et de mélange 14 et débouchant à son autre extrémité dans la zone d'expansion du catalyseur supporté du premier réacteur d'hydroconversion. Ledit conduit peut comprendre des moyens de contrôle de la circulation de la suspension injectée, par exemple des vannes et/ou d'autres éléments tels que des pompes, des bacs de stockage, etc. Les moyens d'injection du catalyseur supporté dans le premier réacteur d'hydroconversion sont donc également des moyens d'injection de la fraction plastique en suspension dans ledit premier réacteur.

[0180] De manière séparée à l'introduction de la suspension 112 comportant la fraction plastique et le premier catalyseur supporté d'hydroconversion, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 est introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b)

d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0181] Préalablement à son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0182] *Injection indirecte : fractions mélangées avant injections dans le réacteur d'hydroconversion*

[0183] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, alternatif au premier mode de réalisation, à l'étape (a), la fraction plastique et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge (114, 117, 120, 122, 125) sont introduites mélangées dans ledit au moins un premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20. Différentes variantes peuvent être mise en œuvre, selon les étapes alternatives (a5) à (a9) décrites ci-dessous en relation avec les figures 2A à 2E.

[0184] Ces variantes se distinguent à un deuxième niveau par le fait que la fraction plastique est sous forme solide ou de slurry (figures 2A et 2B), ou alternativement sous forme principalement liquide (figures 2C, 2D et 2E) lorsqu'elle est mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

Etape (a5)

[0185] La [Fig.2A] illustre une première variante du deuxième mode de réalisation, dans laquelle l'étape (a) de conditionnement et d'injection de la charge est une étape (a5) dans laquelle la fraction plastique est mélangée sous forme solide à la fraction lourde non-asphalténique. Ledit mélange forme alors une suspension, et constitue la charge, qui est chauffée de manière à obtenir une fraction plastique essentiellement liquide avant que la charge soit introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20.

[0186] Cette variante a notamment pour avantage d'injecter dans le premier réacteur d'hydroconversion un mélange comportant une fraction plastique déjà dispersée dans la charge, de permettre une bonne mise en suspension de la fraction plastique grâce à l'utilisation de la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique pour la mise en suspension, et d'augmenter la vitesse de la solubilisation de la fraction plastique le cas échéant.

[0187] Selon l'étape (a5), la fraction plastique sous forme de particules solides 102 est d'abord mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 dans un dispositif de mélange 15, formant une suspension 113.

[0188] Ledit mélange dans le dispositif de mélange 15 est de préférence réalisé à une température supérieure ou égale à la température ambiante, e.g. 15°C, et inférieure à la

température de fusion de ladite fraction plastique (ou inférieure à la température de fusion du polymère qui a le point de fusion le plus bas si ladite fraction plastique comporte un mélange de polymères).

[0189] Avantageusement, le mélange peut être réalisé à une température supérieure ou égale à 50°C ou même 75°C et inférieure à 140°C, ou encore réalisé à une température supérieure ou égale à 50°C ou même 75°C et inférieure à 85°C, par exemple bien adaptée à l'utilisation de la fraction plastique comportant principalement du PE en tant que polymère.

[0190] Le mélange peut être actif ou pas. Les mêmes exemples d'appareils de mélange actif, sans s'y limiter, qui peuvent être utilisés sont ceux déjà décrits en relation avec l'étape (a3) pour le mélange de la fraction plastique avec le diluant plastique.

[0191] Préalablement à son introduction dans le dispositif de mélange 15, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0192] La suspension 113 est ensuite chauffée dans un dispositif de chauffage 16, de manière que les particules solides de la fraction plastique fondent. Ladite suspension 113 est ainsi chauffée jusqu'à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique. A l'issue du chauffage de la suspension 113, au moins 90% en poids de la fraction plastique de la charge 114 est avantageusement sous forme liquide, très avantageusement au moins 95% en poids, préférentiellement au moins 98% en poids.

[0193] De préférence, la suspension 113 est chauffée de manière à atteindre une température cible dans le premier réacteur. Le chauffage est de préférence réalisé à température comprise 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. Ce préchauffage peut être réalisé à une température qui est 100°C inférieure, de préférence 50°C inférieure, à la température d'hydroconversion dans le réacteur d'hydroconversion.

[0194] La section de chauffage 16 comprend tout moyen de chauffage connu d'un homme de l'art capable de chauffer une fraction plastique en suspension 113. La section de chauffage 16 peut comprendre un four comprenant par exemple au moins un compartiment de chauffage, et/ou des tubes dans lesquels la suspension s'écoule, un mélangeur de la charge avec H_2, un type quelconque d'échangeurs de chaleur appropriés, par exemple des échangeurs de chaleur tubulaires ou en spirale dans lesquels la suspension s'écoule, etc.

[0195] Selon une configuration, la section de mélange 15 et la section de chauffage 16

peuvent faire partie d'un même dispositif configuré pour mettre en œuvre de manière consécutive le mélange puis le chauffage de l'étape (a5).

[0196] La charge 114, sous forme essentiellement liquide, et comportant la fraction plastique et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique en mélange, est alors introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0197] De préférence une étape de mise en pression est réalisée après le mélange fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique avec la fraction plastique et avant la section de chauffage, pour que la charge 114 soit adaptée à la pression opérée dans le premier réacteur d'hydroconversion.

Etape (a6)

[0198] Alternativement, l'étape (a) peut être une étape (a6) d'injection indirecte, dans laquelle la fraction plastique est d'abord mélangée sous forme solide à un diluant avant d'être mélangée à la fraction lourde non-asphalténique. Ledit mélange final, forme alors une suspension, et constitue la charge, qui est chauffée de manière à obtenir une fraction plastique essentiellement liquide avant que la charge soit introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20.

[0199] Cette deuxième variante du deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention, illustrée à la [Fig.2B], diffère donc uniquement de l'étape (a5) par le prémélange de la fraction plastique sous forme de particules 102 avec un diluant plastique 107 dans un premier mélangeur 17 produisant une première suspension 115.

[0200] Cette variante présente notamment les avantages mentionnés pour l'étape (a5), ainsi qu'une meilleure solubilisation de la fraction liquide le cas échéant.

[0201] Les conditions opératoires de ce prémélange dans le premier mélangeur 17, ainsi que le type de mélange et dispositif associé, sont identiques à celles déjà décrits en relation avec l'étape (a3) en relation avec le mélange de la fraction plastique et du diluant plastique, et ne sont pas répétées ici.

[0202] La première suspension 115 est ensuite mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 dans un deuxième mélangeur 18 pour former une deuxième suspension 116, de la même manière que ce qui a été décrit à l'étape (a5) ci-dessus, et n'est pas répété ici.

[0203] Préalablement à son introduction dans le dispositif de mélange 15, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0204] Le chauffage de la deuxième suspension 116 dans le dispositif de chauffage 19 est également réalisé de la même manière que ce qui a été décrit à l'étape (a5) pour le chauffage de la suspension 113, et permet que les particules solides de la fraction plastique fondent. A l'issue du chauffage de la deuxième suspension 116, au moins 90% en poids de la fraction plastique de la charge est avantageusement sous forme liquide, très avantageusement au moins 95% en poids, préférentiellement au moins 98% en poids.

[0205] La charge 117, issue du chauffage de la deuxième suspension 116 dans le dispositif de chauffage 19, comportant la fraction plastique essentiellement liquide et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique en mélange, est alors introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

Etape (a7)

[0206] Alternativement, l'étape (a) peut être une étape (a7) d'injection indirecte, dans laquelle la fraction plastique est chauffée de manière à être sous une forme sensiblement liquide avant d'être mélangée à la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

[0207] La [Fig.2C] illustre cette troisième variante du deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention.

[0208] Cette variante a notamment pour avantage d'éviter la gestion d'une mise en suspension de la fraction plastique et d'affranchir notamment des équipements de mélange associés.

[0209] Selon l'étape (a7), la fraction plastique sous forme de particules solides 102 est d'abord chauffée dans un dispositif de fusion 21 en vue de faire fondre ladite fraction plastique. Pour cela, la fraction plastique est chauffée jusqu'à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique. Avantageusement, au moins 80% en poids de la fraction plastique est sous forme liquide à l'issue de ce chauffage, très avantageusement au moins 90% en poids, préférentiellement au moins 95% en poids, voire 98% en poids.

[0210] Ce qui a été décrit pour les conditions de température de l'extrudeuse 10 à l'étape (a1) s'applique pour le chauffage de la fraction plastique dans le dispositif de liquéfaction 21 à cette étape (a7), et n'est donc pas répété ici.

Le dispositif de fusion 21 comprend tout moyen de chauffage connu d'un homme de l'art capable de faire fondre une fraction plastique solide. Le dispositif de fusion 21 peut comprendre un four, un pot chauffé, etc. Le dispositif de fusion 21 peut comprendre des moyens de mélange pour mélanger les phases existantes lors de la fusion.

[0211] Le dispositif de fusion peut être une extrudeuse tel que décrite à l'étape (a1).

[0212] La fraction plastique fondue 118 est ensuite mélangée à la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 dans un mélangeur 22, pour former une charge 119 ensuite introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0213] Ledit mélange dans le mélangeur 22 est de préférence réalisé à une température comprise entre 85°C, voire 100°C, et 350°C, de préférence entre 150°C et 250°C. La température est avantageusement ajustée en fonction de la viscosité du mélange.

[0214] Préalablement à son introduction dans le dispositif de mélange 22, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0215] Le précurseur de catalyseur entrainé 104 peut aussi être mélangé avec la charge 119 issue du mélangeur 22, avant son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, en plus ou alternativement au mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101. Dans ce cas, le mélange sera similaire à ce qui a été décrit pour le mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101.

Etape (a8)

[0216] Alternativement, l'étape (a) peut être une étape (a8) d'injection indirecte, dans laquelle la fraction plastique est pré-mélangée sous forme solide à un diluant plastique puis chauffée de manière à être sous forme sensiblement liquide avant d'être mélangée à la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

[0217] Cette quatrième variante du deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention, illustrée à la [Fig.2D], diffère donc uniquement de l'étape (a7) par le prémélange de la fraction plastique sous forme de particules 102 avec un diluant plastique 107 dans un pré-mélangeur 17, produisant une suspension 120.

[0218] Cette variante a notamment pour avantage une bonne dispersion et/ou une bonne solubilisation de la fraction plastique, et apporte une plus grande flexibilité pour le mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique, notamment quant à une viscosité ciblée.

[0219] Les conditions opératoires de ce prémélange dans le pré-mélangeur 17, ainsi que le type de mélange et dispositif associé, sont identiques à celles déjà décrits en relation avec l'étape (a3) et (a6) en relation avec le mélange de la fraction plastique et du diluant plastique, et ne sont pas répétées ici.

[0220] La suspension 120 est ensuite chauffée dans un dispositif de chauffage 23, à une tem-

pérature supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique, de manière que les particules solides de la fraction plastique en suspension fondent.

[0221] A l'issue du chauffage de la suspension 120, au moins 90% en poids de la fraction plastique est avantageusement sous forme liquide, très avantageusement au moins 95% en poids, préférentiellement au moins 98% en poids.

[0222] Ce qui a été décrit pour les conditions de température de l'extrudeuse 10 à l'étape (a1) s'applique pour le chauffage de la suspension 120 à l'étape (a8), et n'est donc pas répété ici.

Il est toutefois à nouveau précisé que la température de chauffage peut aussi dépendre du diluant plastique 107 utilisé, un tel diluant pouvant en particulier, selon sa nature, permettre à la fraction plastique en suspension de fondre à plus basse température.

[0223] La section de chauffage 23 comprend tout moyen de chauffage connu d'un homme de l'art capable de chauffer une fraction plastique en suspension 120. La section de chauffage 23 peut comprendre un four comprenant au moins un compartiment de chauffage, et/ou des tubes dans lesquels la suspension 120 s'écoule, un type quelconque d'échangeur de chaleur approprié, etc.

[0224] Selon une configuration, la section de mélange 17 et la section de chauffage 23 peuvent faire partie d'un même dispositif configuré pour mettre en œuvre de manière consécutive le mélange puis le chauffage de l'étape (a8).

[0225] La fraction plastique diluée fondue 121 est ensuite mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 dans un mélangeur 22 de manière identique à ce qui a été décrit à l'étape (a7) pour le mélangeur 22, pour former une charge 122 ensuite introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0226] Préalablement à son introduction dans le mélangeur 22, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0227] Le précurseur de catalyseur entrainé 104 peut aussi être mélangé avec la charge 122 issue du mélangeur 22, avant son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion, en plus ou alternativement au mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101. Dans ce cas, le mélange sera similaire à ce qui a été décrit pour le mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures 101.

[0228] Le précurseur de catalyseur entrainé 104 peut en outre être mélangé avec la fraction

plastique liquide 121 avant son mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures dans le mélangeur 22, en plus ou alternativement à un mélange du précurseur avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 ou avec la charge 122. Dans ce cas, le mélange sera similaire à ce qui a été décrit pour le mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101.

Etape (a9)

[0229] Alternativement, l'étape (a) peut être une étape (a9) d'injection indirecte, dans laquelle la fraction plastique est chauffée de manière à être sous une forme sensiblement liquide, puis mélangée à un diluant avant d'être mélangée à la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

[0230] La [Fig.2E] illustre cette cinquième variante du deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention.

[0231] Cette variante a notamment pour avantage une bonne dispersion et/ou une bonne solubilisation de la fraction plastique.

[0232] Selon l'étape (a9), la fraction plastique sous forme de particules solides 102 est d'abord chauffée dans un dispositif de fusion 24 en vue de faire fondre ladite fraction plastique, de la même manière que ce qui a été décrit à l'étape (a7). Ainsi, pour cela, la fraction plastique est chauffée jusqu'à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique. Avantageusement, au moins 80% en poids de la fraction plastique est sous forme liquide à l'issue de ce chauffage, très avantageusement au moins 90% en poids, préférentiellement au moins 95% en poids, voire 98% en poids.

[0233] Ce qui a été décrit pour les conditions de température de l'extrudeuse 10 à l'étape (a1) s'applique pour le chauffage de la fraction plastique dans le dispositif de fusion 24 à cette étape (a9), et n'est donc pas répété ici.

Le dispositif de fusion 24 est identique à ce qui a été décrit à l'étape (a7) pour le dispositif de fusion 21, et n'est pas répété ici.

[0234] La fraction plastique fondue 123 est ensuite mélangée à un diluant plastique 107 dans un premier mélangeur 25, pour former une fraction plastique fondue diluée 124.

[0235] Ledit mélange dans le premier mélangeur 25 est de préférence réalisé à une température supérieure à la température de fusion de la fraction plastique (par exemple supérieure à 85°C, voire supérieure à 100°C) et inférieure ou égale à 350°C, et de préférence comprise entre 150°C et 250°C.

[0236] Le premier mélangeur peut comprendre un mélangeur statique ou un mélangeur dynamique telle qu'une cuve agitée, et de préférence comprendre un mélangeur statique.

[0237] La fraction plastique fondue diluée 124 est ensuite mélangée à la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 dans un deuxième mélangeur 26, pour former

une charge 125 ensuite introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, et l'étape (b) d'hydroconversion telle que décrite plus loin est réalisée.

[0238] Ledit mélange dans le mélangeur 26 est de préférence similaire à ce qui a été décrit à l'étape (a7) pour le mélangeur 22.

[0239] Préalablement à son introduction dans le dispositif de mélange 26, la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 peut être mélangée à un précurseur de catalyseur entrainé 104, de sorte que, lors de la formation du catalyseur entraîné, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur entraîné comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge. Ce qui a été décrit à ce sujet à l'étape (a1) s'applique ici de la même manière et n'est pas répété.

[0240] Le précurseur de catalyseur entrainé 104 peut aussi être mélangé avec la fraction plastique fondue diluée 124 avant son mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures dans le mélangeur 26, en plus ou alternativement à un mélange du précurseur avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101. Dans ce cas, le mélange sera similaire à ce qui a été décrit pour le mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101.

[0241] Le précurseur de catalyseur entrainé 104 peut en outre être mélangé avec le diluant hydrocarboné, tel que déjà décrit plus haut en relation avec l'étape (a1) et la [Fig.1A] en relation avec le précurseur de catalyseur, avant son mélange avec la fraction plastique fondue 123 dans le mélangeur 25, en plus ou alternativement à un mélange du précurseur avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101 ou avec la fraction plastique fondue diluée 124. Dans ce cas, le mélange sera similaire à ce qui a été décrit pour le mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique 101.

(b) première étape d'hydroconversion

[0242] La charge (101, 102, 114, 117, 119, 122, 125) est introduite, que les fractions qui la composent soient séparées ou mélangées, dans le premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion 20, conjointement avec de l'hydrogène. Ledit premier réacteur comprend un premier catalyseur supporté poreux d'hydroconversion.

[0243] 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 en hydrocarbures ayant un point d'ébullition d'au moins 300°C. Ledit premier effluent hydroconverti 105 peut également avoir une teneur réduite en soufre, et/ou en métaux, 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.

[0244] 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 350°C et 550°C, plus préférentiellement comprise entre 350°C et 500°C, et d'une manière préférée comprise entre 370°C et 450°C.

La vitesse spatiale horaire (VVH) par rapport au volume de chaque réacteur est de préférence comprise entre 0,05 h^{-1} et 10 h^{-1}. Selon une mise en œuvre préférée, la VVH est comprise entre 0,1 h^{-1} et 10 h^{-1}, plus préférentiellement entre 0,1 h^{-1} et 5 h^{-1}, de manière encore plus préférée comprise entre 0,15 h^{-1} et 2 h^{-1}, et de manière encore plus préférée comprise entre 0,15 h^{-1} et 1 h^{-1}. Selon une autre mise en œuvre, la VVH est comprise entre 0,05 h^{-1} et 0,09 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 Nm^3/m^3 et 2000 Nm^3/m^3 et de manière très préférée entre 200 Nm^3 / m^3 et 1000 Nm^3/m^3.

[0245] 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.

[0246] Le réacteur à lit bouillonnant comporte préférablement 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 plastique de la charge est introduite séparément à la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique, 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 lient 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.

[0247] 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 déposé 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.

[0248] 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.

[0249] 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 (ou VIIIB) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

[0250] 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.

[0251] 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 MoO_3), 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.

[0252] 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.

[0253] Selon un ou plusieurs modes de réalisation de l'invention, la première section d'hydroconversion 20 comporte un ou plusieurs réacteurs à lit hybride (i.e. lits hybrides bouillonnant-entrainés), 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 entrainé 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, entrainé ou slurry, a pu se former en amont ou se former in situ dans le réacteur d'hydroconversion à lit hybride. Ces catalyseurs entrainés sont bien connus de l'homme du métier.

[0254] 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.

[0255] 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.

[0256] 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.

[0257] 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.

[0258] 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.

[0259] 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 réjuvéné (catalyseur issu d'une zone de réjuvénation dans laquelle on élimine la majeure partie des métaux déposés, avant d'envoyer le catalyseur usé et réjuvéné 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. Un exemple d'un tel dispositif a déjà été décrit en relation avec l'étape (a), qui peut en outre permettre l'introduction de la fraction plastique selon une mise en œuvre spécifique (voir étape (a4)).

[0260] 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 l'injection de flux de refroidissement (« quenches » selon la terminologie anglo-saxonne).

[0261] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque l'étape (b) est mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs lit hybride, la charge ou le précurseur de catalyseur entraîné peuvent être prémélangés 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. Par exemple, l'additif organique peut être l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide naphténique, 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

[0262] Selon un ou plusieurs modes de réalisation préférés, le procédé 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.

[0263] 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, H_2S, NH_3, et C_1-C_4), du naphta (coupe qui bout à une température inférieure à 150°C), du kérosène (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. 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.

[0264] 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. Ladite section de séparation peut comprendre un ou plusieurs ballons de détente agencés en série, et/ou une ou plusieurs colonnes de strippage de vapeur et/ou à l'hydrogène, et/ou une colonne de distillation atmosphérique, et/ou une colonne de distillation sous vide, et est préférablement constituée d'un unique ballon de détente, communément appelé « séparateur chaud ».

(d) deuxième étape d'hydroconversion optionnelle

[0265] 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 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 hy-

droconverti contient avantageusement une quantité plus importante de produits de conversion que le premier effluent hydroconverti, et notamment une teneur encore plus réduite en hydrocarbures ayant un point d'ébullition d'au moins 300°C. Le deuxième effluent hydroconverti peut être doté d'un résidu de carbone Conradson réduit, et éventuellement d'une quantité réduite de soufre, et/ou d'azote, et/ou de métaux, et/ou d'asphaltènes.

[0266] 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.

[0267] Comme pour la première étape d'hydroconversion (b), la deuxième étape d'hydroconversion est 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.

[0268] 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 350°C et 550°C, préférablement entre 350°C et 500°C, plus préférablement entre 370°C et 450°C, plus préférablement entre 400°C et 440°C, et encore plus préférablement entre 410°C et 435°C, et la quantité d'hydrogène introduite dans le réacteur reste dans la plage comprise entre 50 Nm^3/m^3et 5 000 Nm^3/m^3 de charge liquide, préférablement entre 100 Nm^3/m^3et 3 000 Nm^3/m^3, et encore plus préférablement entre 200 Nm^3/m^3et 2 000 Nm^3/m^3. Les autres paramètres de pression et de VVH sont dans des plages identiques à celles décrites pour l'étape hydroconversion (d).

[0269] 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'hydrodéazotation, entre autres. Les conditions opératoires sont choisies pour minimiser la formation de solides (e.g. du coke).

[0270] 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).

(e) étape de fractionnement

[0271] 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.

[0272] Cette étape de fractionnement (e) sépare une partie ou la totalité dudit effluent hydroconverti en plusieurs fractions dont au moins un produit liquide 106a bouillant majoritairement à une température inférieure à 350°C. Il s'agit principalement des coupes naphta (coupe qui bout à une température inférieure à 150°C), kérosène (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).

[0273] Cette étape de fractionnement permet aussi de séparer d'autres produits, comme un produit liquide lourd 106b contenant une partie bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 350°C, par exemple contenant une partie bouillant à une température supérieure à 540°C, appelée fraction résiduelle (ou résidu sous vide). Le produit liquide lourd peut contenir une partie de la fraction gazole bouillant entre 250°C et 375°(gazole, lourd, de manière minoritaire) et une partie bouillant entre 375°C et 540°C (aussi appelée distillat sous vide).

[0274] Cette étape de fractionnement fournit donc au moins deux produits dont le produit liquide 106a tel que décrit ci-dessus, comportant des coupes légère et intermédiaire(s), qui peuvent elles-mêmes être séparées lors de cette étape de fractionnement, et le ou les autres produits 106b comportant notamment des coupes plus lourdes. Des produits légers sous forme de gaz sont aussi généralement obtenus lors de cette étape fractionnement.

[0275] La section de fractionnement 30 comprend tout moyen de séparation connu par l'homme du métier.

[0276] La section de fractionnement 30 peut ainsi comprendre un ou plusieurs équipements de séparation 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.

[0277] 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.

[0278] 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.

[0279] 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.

[0280] 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.

[0281] 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.

(f) étape(s) de traitement ultérieur

[0282] Une ou plusieurs étapes de traitement ultérieur (f) des produits issus de l'étape de fractionnement (e) peuvent être réalisées.

[0283] Les divers produits hydrocarbonés qui peuvent résulter de l'étape de fractionnement (e) dans les moyens de fractionnement 30 peuvent être envoyés à différents procédés dans la raffinerie, illustrés dans les figures sous la référence générale 40, et les détails de ces post-traitements ne sont pas décrits ici étant généralement connus de l'homme de l'art. Par exemple, des fractions gazeuses, du naphta, des distillats moyens, du VGO peuvent être envoyés à des 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 (produit 106b ou fractions dudit produit), y compris les résidus, peuvent également être recyclé(e)s dans le procédé d'hydroconversion, par exemple dans un réacteur d'hydroconversion à l'étape (b) ou (d).

[0284] Lorsque l'on souhaite recycler une partie de la fraction de résidus lourds (e.g. une partie du produit liquide lourd 106b) 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 entrainé dans les résidus. Une purge sur le flux recyclé peut être mise en œuvre, en général pour éviter que certains composés ne s'accumulent à des niveaux excessifs.

Exemples

[0285] Les exemples ci-dessous visent à montrer certaines performances du procédé selon

l'invention.

[0286] Dans ces exemples, on illustre la possibilité de recyclage chimique de plastiques dans le procédé d'hydroconversion, en particulier en lit bouillonnant de type H-Oil™, qui les convertit en hydrocarbures plus légers, pouvant à leur tour servir de matière première à de nouveaux plastiques ou de bases pour fabriquer des carburants, lubrifiants ou tout autre produit issu du raffinage du pétrole. On illustre également le mode d'insertion de ces matières plastiques, initialement sous forme de particules solides que l'on disperse, fond et dissout dans un mélangeur préalablement à la réaction. Les expériences de cet exemple ont été réalisées en réacteur fermé (dit « batch »), représentatif des procédés H-Oil™.

[0287] L'exemple 1 est un exemple de référence illustrant les performances d'un procédé d'hydroconversion, en particulier en lit bouillonnant comme un procédé H-Oil™, pour une charge de type distillat sous vide sans matière plastique telle que définie plus bas.

[0288] L'exemple 2 illustre les performances d'un procédé d'hydroconversion, en particulier en lit bouillonnant comme un procédé H-Oil™, avec une charge comportant la fraction plastique et la fraction lourde non-asphalténique telles que définies plus bas, avec mise en œuvre d'une pré-étape de dispersion / dissolution permettant de convertir ledit plastique en hydrocarbures plus légers de type distillats légers, moyens et sous vide qui peuvent être valorisés dans la raffinerie.

[0289] À titre de comparaison, les exemples 3 et 4 illustrent les performances d'un procédé d'hydroconversion, en particulier en lit bouillonnant comme un procédé H-Oil™, pour une charge comportant une fraction lourde asphalténique de type résidu sous-vide d'un pétrole brut qui peuvent être comparées aux performances du procédé selon l'exemple 2 conforme à l'invention.

[0290] L'exemple 3 est une référence illustrant les performances d'un procédé d'hydroconversion (de type H-Oil™) pour une charge de type résidu sous-vide sans matière plastique telle que définie plus bas.

[0291] L'exemple 4 illustre un procédé d'hydroconversion (de type H-Oil™) alimenté par une charge comportant une fraction de type résidu sous-vide, identique à celle de l'exemple 3, et une fraction de plastiques telle que définie plus bas.

Charge :

[0292] La fraction distillat (I) de la charge est un distillat sous vide (VGO). La fraction plastique (II) de la charge est un mélange de plastiques issu des filières de tri conventionnelles, contenant majoritairement du polyéthylène basse densité (65 %) mais également un peu de polyéthylène haute densité (35 %). Celui-ci se présente sous forme de particules solides dont les dimensions sont comprises entre 500 µm et 1 cm maximum. La fraction lourde (III) de la charge est un résidu sous vide dit straight-run (RSV-SR) provenant directement de la distillation d'un brut de pétrole.

[0293] Les principales caractéristiques de ces fractions de la charge sont présentées dans le Tableau 1 ci-après.

[0294] [Tableaux1]

Charge pour l'hydroconversion		Fraction I	Fraction II	Fraction III
Charge	-	VGO	Plastique	RSV-SR
Densité	-	0,9375	*nc*	1.019
Carbone Conradson	% mass.	0,15	< 0,2	19,7
Asphaltenes C_7	% mass.	< *LD*	*nc*	5,1
Nickel + Vanadium	ppm mass.	< 2	6	256
Autre métaux	ppm mass.	*nc*	262	60
Azote	ppm mass.	2800	< 500	5297
Soufre	% mass.	0,375	< 0,1	3,49
Carbone aromatique	% mass.	23,2	0	31
Teneur en 180-350 °C	% mass.	5	0	0
Teneur en 350-540°C	% mass.	89	0	8
Teneur en 540°C+	% mass.	6	100*	92
(*) La totalité de la fraction plastique est considérée comme appartenant à la coupe 540°C+ (i.e. coupe bouillant à une température supérieure ou égale à 540°C) (**) : LD signifie Limite de Détection (elle est de 0,05% poids par la méthode standard utilisée				

[0295] Les conditions opératoires de ces quatre exemples sont synthétisées dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0296] [Tableaux2]

Expérience		Exemple 1 (référence VGO)	Exemple 2 (VGO avec plastique)	Exemple 3 (référence RSV-SR)	Exemple 4 (RSV-SR avec plastique)
Charge		Fraction I (100 % mass.)	Fraction I (90 % mass.) + Fraction II (10 % mass.)	Fraction III (100 % mass.)	Fraction III (95 % mass.) + Fraction II (5 % mass.)
Durée du palier de dissolution	h	1	1	1	1
Température du palier de dis-solution	°C	300	300	300	300
Température de réaction	°C	430	430	430	430
Durée de réaction	min	300	300	300	300
Pression initiale d'hydrogène	MPa	16	16	16	16
Pression de réaction	MPa	16	16	16	16
Vitesse d'agitation	min^{-1}	1000	1000	1000	1000

Mode opératoire de l'exemple 1 :

[0297] Le réacteur batch est chargé avec les 100 % de VGO (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 température, l'agitation est démarrée à 500 $tour.min^{-1}$. Progressivement, la température est portée 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'H_2. 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.

Mode opératoire de l'exemple 2 :

[0298] Le réacteur batch est d'abord chargé avec les 90 % de VGO (fraction I de la charge), puis les 10 % de plastiques (fraction II de la charge) sont ajoutés et manuellement dispersés pendant quelques secondes dans le VGO, préalablement chauffé à 100°C pour le rendre moins visqueux. Afin d'assurer une parfaite homogénéité du mélange, 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 afin d'assurer la bonne dissolution et la bonne dispersion du plastique (fraction II de la charge) dans le VGO (fraction I de la charge). 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'H_2. 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.

Mode opératoire de l'exemple 3 :

[0299] Le mode opératoire de l'exemple 3 est identique à celui de l'exemple 1, mais le réacteur batch est chargé avec 100 % de RSV-SR (fraction III de la charge).

Mode opératoire de l'exemple 4 :

[0300] Le mode opératoire de l'exemple 4 est identique à celui de l'exemple 2, mais le réacteur batch est chargé avec 95 % de RSV-SR (fraction III de la charge) et 5 % de plastique (fraction II de la charge).

Résultats et performances globales :

[0301] Les résultats concernant la qualité de l'effluent liquide total et les performances d'hydroconversion des exemples sont détaillés dans le Tableau 3 ci-dessous.

[0302] [Tableaux3]

Expérience			Exemple 1 (référence VGO)	Exemple 2 (VGO avec plastique)	Exemple 3 (Référence SRV-SR)	Exemple 4 (RSV-SR avec plastique)
Sédiments selon norme IP375		% mass.	0,03	0,07	0,26	0,55
Conversion du plastique*		% mass.	-	65 %	-	65 %
Rendements	H_2S	% mass. / charge	0,4	0,4	3,3	3,2
	NH_3		0,2	0,2	03	0,3
	C_1		0,1	0,1	0,4	0,8
	C_2		0,1	0,1	0,2	0,5
	C_3		0,0	0,1	0,1	0,3
	C_4		0,0	0,1	0,0	0,1
	$C_1 – C_4$		0,2	0,4	0,8	1,7
	PI-180 °C		10,6	7,7	18,3	20,5
	180 – 350°C		43,5	44,3	38,1	37,8
	350 – 540°C		45,7	44,5	29,4	30,2
	540°C +		1,1	4,8	12,1	9,1
Conversion coupe 350°C+		% mass /350°C + charge	52	51	61	63
* Estimation basée sur l'analyse calorimétrique (DSC – Differential Scanning Calorimetry) de la coupe 350 °C+ de l'effluent.						

[0303] La conversion de la coupe 350 °C+ est calculée par différence de masses entre la charge et l'effluent liquide total, selon :

[0304] $$Conversion\ 350^{+}\ ^{\circ}C\left(\%\right)=\left(1-\frac{masse\ 350^{+}\ ^{\circ}C\ effluent}{masse\ 350^{+}\ ^{\circ}C\ charge}\right)x100$$

[0305] La conversion des plastiques est obtenue par différence de masses entre le plastique de la charge et le plastique restant dans l'effluent liquide total, selon :

[0306] $$Conversion\ plastique\left(\%\right)=\left(1-\frac{masse\ plastique\ effluent}{masse\ plastique\ charge}\right)x100$$

[0307] La masse de plastique dans la charge est parfaitement connue, il s'agit d'une donnée opératoire. La masse de plastique non convertie dans l'effluent est obtenue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) qui est une méthode calorimétrique adaptée pour qualifier et quantifier les plastiques.

[0308] Le principe est le suivant : tous les matériaux cristallins ou semi-cristallins (comme la plupart des plastiques) possèdent des changements d'état du premier ordre (fusion et cristallisation). À ce titre, une température de fusion et une enthalpie de changement d'état associée peuvent être déterminées, notamment par analyse calorimétrique DSC. Dans le cas des plastiques, la température de fusion est caractéristique du type de plastique, l'enthalpie de changement d'état est caractéristique du taux de cristallinité de ce plastique. Tous les matériaux amorphes et les liquides (comme les RSV-SR et les effluents d'hydroconversion), ne possèdent pas de transition de type fusion et ne donnent aucune réponse en DSC.

[0309] Une mesure DSC d'un mélange de plastique et hydrocarbures (charge ou effluent) possède donc la signature thermique d'un matériau semi-cristallin seulement s'il reste du plastique non converti. Dans ce cas, à partir des rendements de distillation de la coupe 350°C+ de l'effluent, d'une mesure DSC de cette coupe et d'une mesure DSC du plastique pur, il est possible de déterminer la quantité de plastique restante et non-convertie dans l'effluent. Dans le cas contraire, si la DSC ne montre aucune signature particulière, alors le plastique a été complètement converti.

[0310] Dans le cadre de ces exemples, les plastiques utilisés sont semi-cristallins : la DSC est donc un outil analytique approprié pour déterminer leur conversion.

[0311] La comparaison des résultats des exemples 2 et 4 montre que sous ces mêmes conditions opératoires, le plastique est converti à hauteur de 65 % dans les deux cas, qu'il soit combiné à une fraction lourde non-asphalténique de type VGO (exemple 2), ou combiné à une fraction lourde asphalténique de type résidu sous-vide. Toutefois, le raffineur souhaitera assurément maximiser la conversion en plastiques et donc sévériser davantage les conditions opératoires. Afin d'atteindre cet objectif, la température et le temps de séjour devront être augmentés. Or, l'homme du métier sait que plus les conditions opératoires sont élevées, plus l'opération du procédé est difficile à

cause de la formation de sédiments. Lorsqu'un certain seuil est dépassé, l'homme du métier sait que le procédé d'hydroconversion n'est plus opérable.

[0312] Les conditions opératoires du procédé d'hydroconversion mettant en œuvre une charge mixte VGO/plastique de type PE haute et basse densité pourront être sévérisées davantage afin de pousser la conversion des plastiques. En effet, tel qu'illustré au travers de l'exemple 2, le taux de sédiments est très faible à une température d'opération de l'hydroconversion de 430°C, donc la marge de manœuvre vis-à-vis de la production de sédiments est importante.

[0313] En revanche, les résultats de l'exemple 3 montrent que la teneur en sédiments est déjà très élevée dès 430°C, et ce même sans plastique dans la charge. La marge de manœuvre pour sévériser les conditions opératoires est faible dans ce cas. Par ailleurs, l'ajout de plastique avec la charge hydrocarbures (exemple 4) fait grimper la teneur en sédiments à des valeurs pouvant être considérées comme rédhibitoires pour l'opérabilité du procédé, montrant qu'il sera difficile de sévériser davantage un procédé d'hydroconversion dans lequel une fraction plastique de type PE haute et basse densité est co-traitée avec une fraction lourde d'hydrocarbures de type résidu sous-vide, la conversion du plastique y étant alors limitée.

[0314] Il est également remarquable que la teneur en sédiments dans l'exemple 2 soit inférieure à celle de l'exemple 4, alors que dans l'exemple 2 la fraction plastique dans la charge soit de 10 % en poids, plus haute que dans l'exemple 4 où elle est de 5 % en poids

[0315] En résumé, ces exemples démontrent bien l'intérêt d'un procédé d'hydroconversion selon l'invention pour une charge mixte comportant une fraction lourde d'hydrocarbures non asphalténique et une fraction plastique de type PE haute et basse densité pour maximiser la conversion des plastiques en des coupes valorisables en raffinerie (production de carburants par exemple) ou en pétrochimie (production de plastiques par exemple).

Revendications

[Revendication 1] Procédé d'hydroconversion d'une charge comprenant les étapes successives 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,

ladite charge comportant minoritairement une fraction plastique contenant au moins 70% en poids de polyéthylène sous la forme haute densité et/ou basse densité, et majoritairement une fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique contenant une partie d'au moins 90 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C et contenant moins de 1 % en poids d'asphaltènes ;

(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 350°C et 550°C, à une vitesse spatiale horaire par rapport au volume de chaque réacteur d'hydroconversion comprise entre 0,05 h^{-1} et 10 h^{-1}, et avec une quantité d'hydrogène comprise entre 50 Nm^3/m^3 et 5000 Nm^3/m^3,

(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 (106a) qui bout de manière prédominante à une température inférieure à 350°C.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est choisie parmi les fractions suivantes, seules ou en mélange :
i) un distillat sous-vide issu de la distillation directe du pétrole brut ou issu d'autres procédés de raffinage choisis parmi les procédés de craquage, de préférence un procédé de craquage catalytique en lit fluide ou un procédé d'hydrocraquage, les procédés de conversion thermique, de préférence un procédé de cokéfaction ou un procédé de visco-réduction, les procédés de liquéfaction du charbon, les procédés de liquéfaction de la biomasse, les procédés de liquéfaction, de préférence la pyrolyse, de plastiques et/ou de pneus et/ou de de combustibles solides de récupération, et/ou
(ii) une huile désasphaltée issue d'un procédé de désasphaltage au solvant, de préférence issue du désasphaltage au solvant d'un résidu de distillation directe d'un pétrole brut ou d'autres procédé de raffinage, et/ou
(iii) une ou plusieurs coupes aromatiques extraites d'une unité de production de lubrifiants.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, dans lequel la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est un distillat sous-vide contenant une partie d'au moins 90 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C et une partie d'au plus 20% en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 540°C.

[Revendication 4] Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est d'origine fossile.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique est un distillat sous-vide issu de la distillation sous-vide d'un pétrole brut ou une huile désasphaltée issue d'un procédé de désasphaltage au solvant d'un résidu de distillation directe d'un pétrole brut.

[Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la fraction plastique contient au moins 80% en poids, de préférence au moins 90% en poids, de préférence au moins 95% en poids, de polyéthylène sous la forme haute densité et/ou basse densité.

[Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la fraction plastique contient entre 50% à 95% en poids de polyéthylène basse densité et de 5% à 50% en poids de polyéthylène haute densité, en particulier de 55% à 70% en poids de polyéthylène basse densité et de 30% à 45% en poids de polyéthylène haute densité.

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge comporte :
- entre 0,1% et 49% en poids, de préférence entre 0,5% et 45% poids, de préférence entre 1% et 30% en poids, de préférence entre 2% et 25% en poids voire entre 2,5% et 20% en poids de ladite fraction plastique, et
- entre 51 % et 99,9% en poids, de préférence entre 55% et 99,5% en poids, de préférence entre 70% et 99% en poids, de préférence entre 75% et 98% en poids voire entre 80% et 97,5% en poids de ladite fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique.

[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape (a), la fraction plastique et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique de la charge (114, 117, 120, 122, 125) sont introduites mélangées dans ledit au moins un premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion (20).

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel, à l'étape (a), la fraction plastique sous forme de particules solides (102), éventuellement préalablement mélangée avec un diluant (107), est mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique (101) de manière à former une suspension (113, 116), ladite suspension (113, 116) étant chauffée jusqu'à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique pour former la charge (114) introduite dans le premier réacteur d'hydroconversion.

[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel, à l'étape (a), la fraction plastique (103, 109, 110, 112) et la fraction lourde d'hydrocarbures non-asphalténique (101) de la charge sont introduites séparément dans ledit au moins un premier réacteur d'hydroconversion de la première section d'hydroconversion (20).

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel, à l'étape (a), la fraction plastique sous forme de particules solides est mélangée avec un diluant (107) dans une section de mélange (11) et chauffée dans une section de chauffage (12) à une température supérieure à la température de fusion de ladite fraction plastique, de préférence comprise entre 60°C et 295°C, avant son introduction dans le premier réacteur d'hydroconversion,

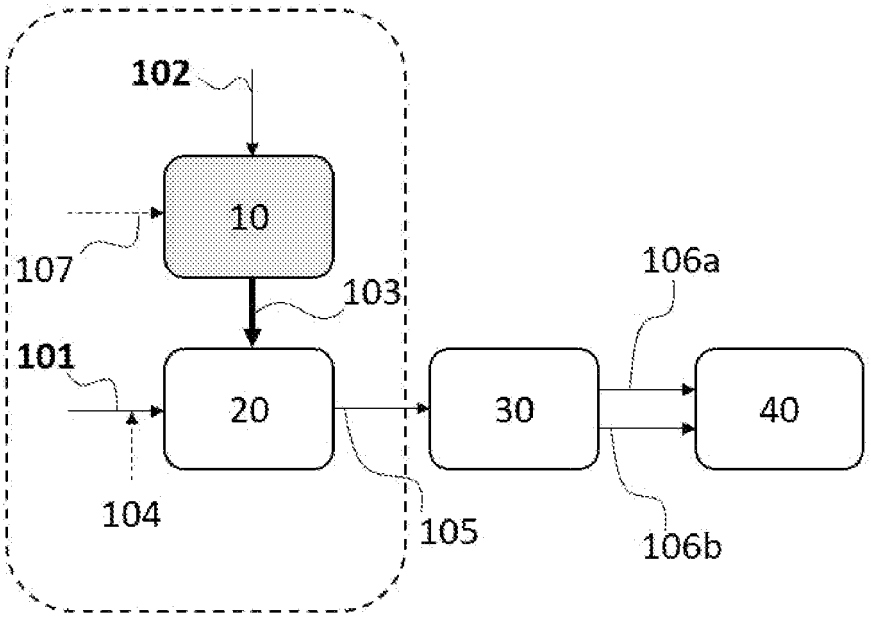
l'étape de chauffage pouvant être réalisée avant ou après le mélange avec le diluant, et de préférence après le mélange avec le diluant.

[Revendication 13] 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.

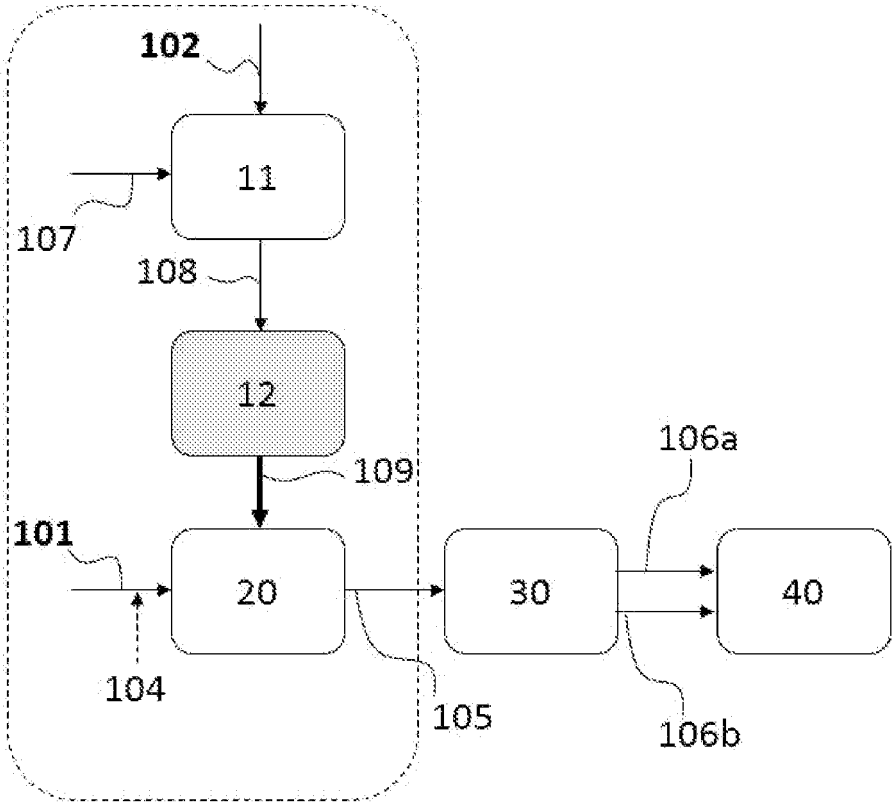
[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les réacteurs d'hydroconversion de première section d'hydroconversion (20) à l'étape (b), et optionnellement à l'étape d'hydroconversion (d), sont des réacteurs à lit hybride bouillonnant-entraîné, ledit procédé comportant en outre une étape d'introduction d'un précurseur de catalyseur (104), de préférence du 2–éthylhexanoate de molybdène, avant l'injection de ladite charge dans ledit 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 ledit précurseur de catalyseur réagit avec du soufre.

[Revendication 15] 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.

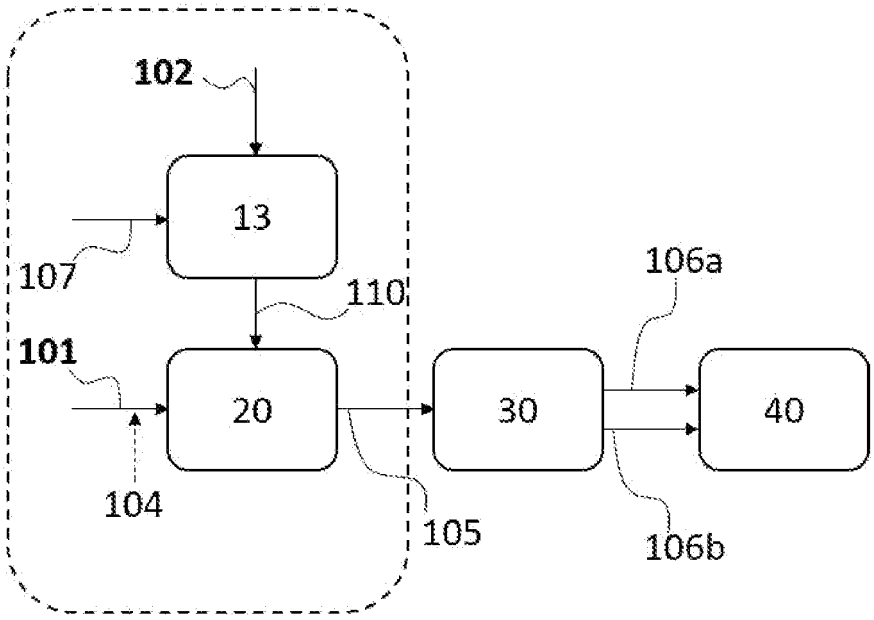
[Fig. 1A]


102
10
107
103
106a
101
20
30
40
104
105
106b

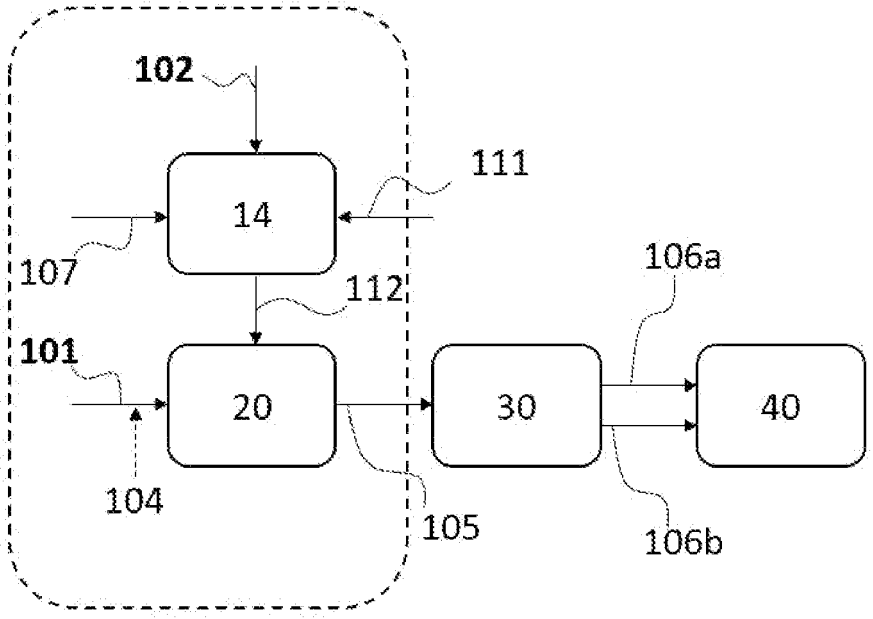
[Fig. 1B]


102
11
107
108
12
109
106a
101
20
30
40
104
105
106b

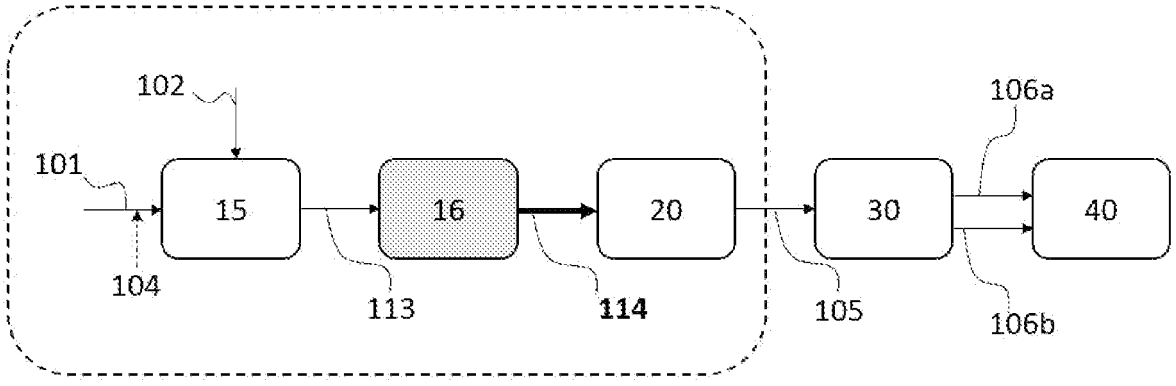
[Fig. 1C]



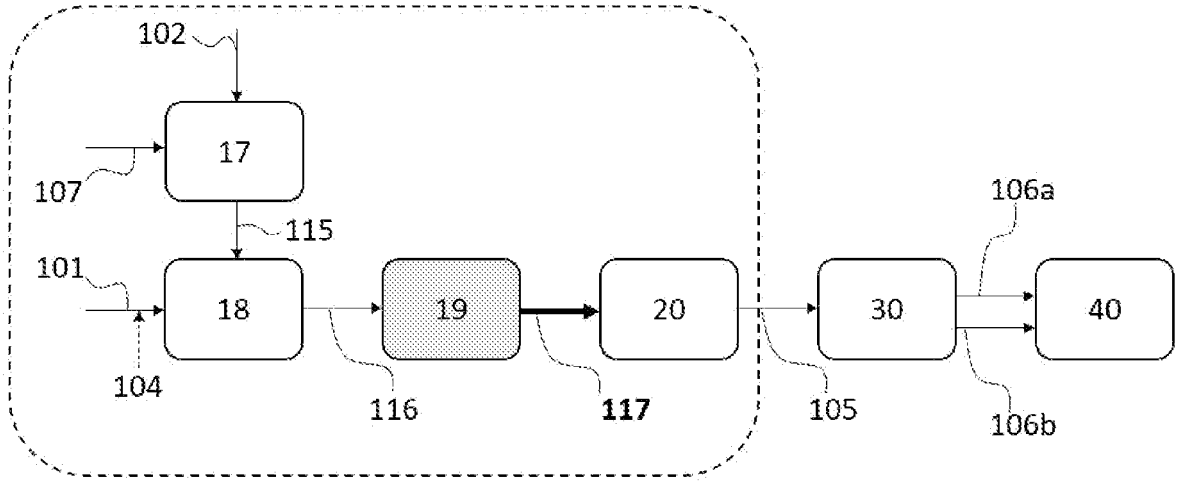
[Fig. 1D]



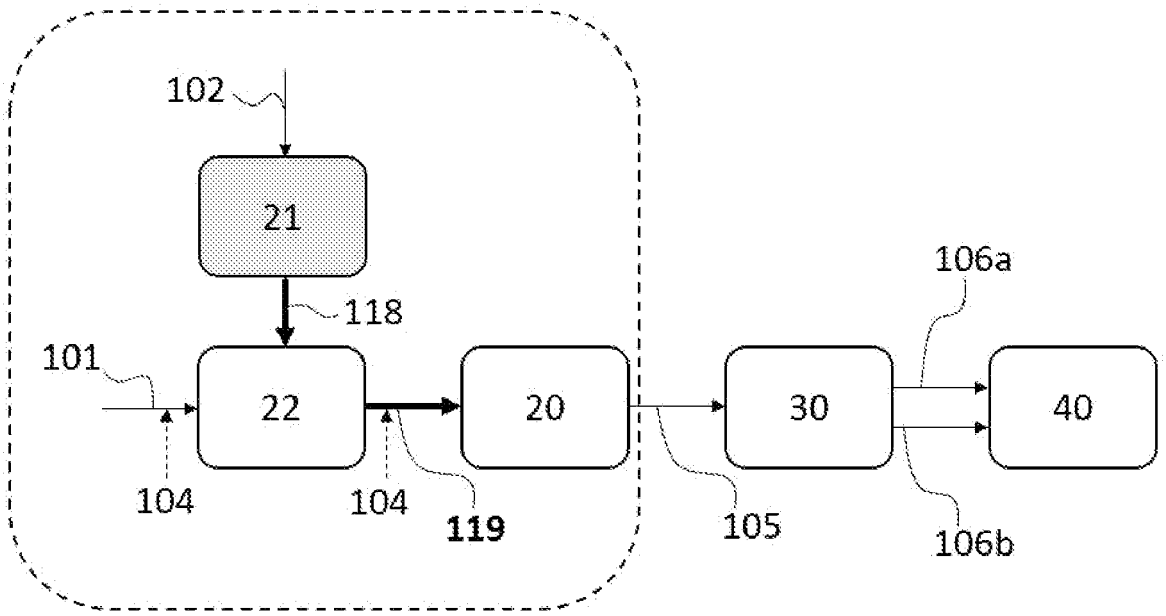
[Fig. 2A]



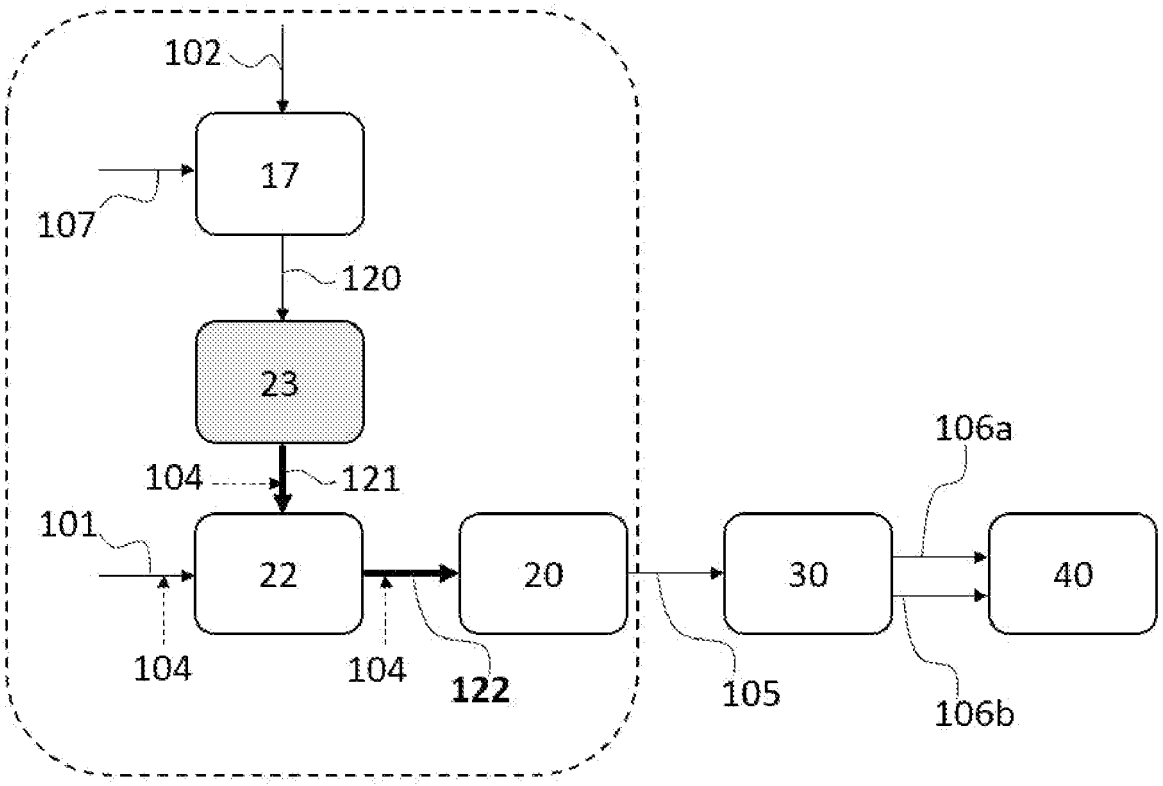
[Fig. 2B]


102
17
107
115
101
18
19
20
30
40
106a
104
116
117
105
106b

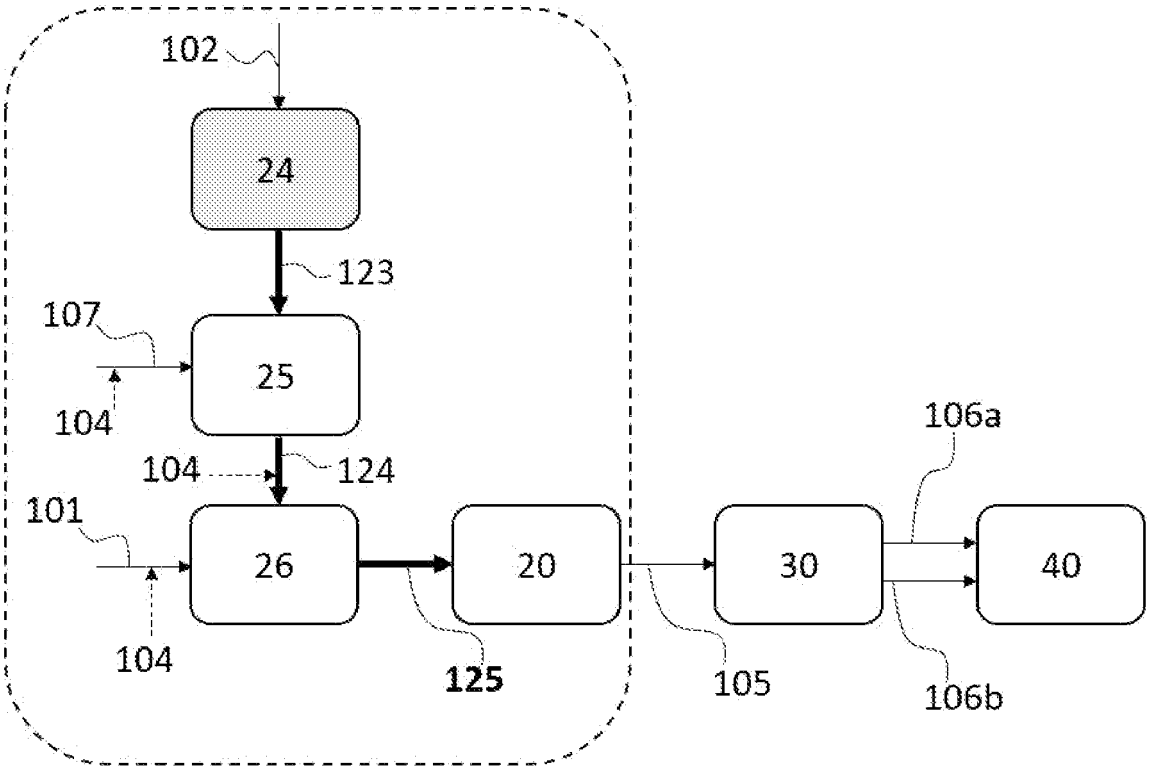
[Fig. 2C]


102
21
118
101
22
20
30
40
106a
104
104
119
105
106b

[Fig. 2D]


102
17
107
120
23
104
121
101
22
20
30
40
106a
104
104
122
105
106b

[Fig. 2E]


102
24
123
107
25
104
104
124
101
26
20
30
40
106a
104
125
105
106b

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 920660
FR 2306075

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2022/041937 A1 (BALDUCCI DANIELE [IT] ET AL) 10 février 2022 (2022-02-10) * alinéas [0091], [0132], [0141], [0163], [0164], [0204], [0205], [0206], [0207] * * figure 1 * * exemples 3, 5 *	1-15	C10G 1/10 C10G 49/12 C10G 65/02 C10L 1/00
A	US 2011/167713 A1 (QUIGNARD ALAIN [FR] ET AL) 14 juillet 2011 (2011-07-14) * alinéas [0051], [0052], [0053], [0088] - [0096], [0100], [0102], [0104], [0105], [0132], [0138] * * figure 1 *	1-15	
A	FR 2 933 710 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 janvier 2010 (2010-01-15) * page 1, lignes 29-32 * * page 2, lignes 1-3 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G C10H C10B

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
21 décembre 2023	Ruiz Martínez, C

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2306075 FA 920660

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-12-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2022041937 A1	10-02-2022	CN 113227324 A	06-08-2021
		EP 3898894 A1	27-10-2021
		US 2022041937 A1	10-02-2022
		WO 2020129020 A1	25-06-2020
US 2011167713 A1	14-07-2011	BR PI1100583 A2	21-05-2013
		CA 2727648 A1	12-07-2011
		CN 102127462 A	20-07-2011
		EP 2348091 A1	27-07-2011
		PL 2348091 T3	30-04-2013
		US 2011167713 A1	14-07-2011
FR 2933710 A1	15-01-2010	FR 2933710 A1	15-01-2010
		WO 2010004128 A2	14-01-2010

EPO FORM P0465