

**HYDROCONVERSION EN LIT HYBRIDE BOUILLONNANT-ENTRAÎNÉ D'UNE CHARGE
HYDROCARBONÉE LOURDE COMPRENANT LE PRÉMÉLANGE DE LADITE CHARGE AVEC UN
ADDITIF ORGANIQUE**

Domaine technique

- 5 La présente invention concerne un procédé pour la conversion de charges hydrocarbonées lourdes en la présence d'hydrogène, d'un système de catalyseur comprenant un catalyseur supporté poreux et un catalyseur colloïdal ou moléculaire, et d'un additif organique.

En particulier, la présente invention porte sur un procédé pour l'hydroconversion charges hydrocarbonées lourdes contenant une fraction d'au moins 50 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C, et notamment de charges hydrocarbonées lourdes comportant une quantité significative d'asphaltènes et/ou de fractions à point d'ébullition supérieur à 500°C, telles que des pétroles bruts ou des fractions hydrocarbonées lourdes résultant de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut, pour donner des matières de plus haute qualité, à point d'ébullition plus bas.

- 15 Le procédé comprend spécifiquement le prémélange de ladite charge avec un additif organique, avant d'être mise au contact les catalyseurs, ces catalyseurs fonctionnant dans un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant hybride, afin de permettre la valorisation de ladite charge de basse qualité tout en minimisant l'encrassement des installations avant l'hydroconversion dans le(s) réacteur(s) à lit bouillonnant hybride.

20 **Art antérieur**

La conversion de charges hydrocarbonées lourdes en produits finaux utiles requiert un traitement poussé, comportant la réduction du point d'ébullition de la charge lourde, l'augmentation du rapport hydrogène-sur-carbone, et l'élimination d'impuretés telles que des métaux, le soufre, l'azote et des composés à forte teneur en carbone.

- 25 L'hydroconversion catalytique est communément utilisée pour les charges hydrocarbonées lourdes et est généralement mise en œuvre à l'aide de réacteurs triphasiques dans lesquels la charge est mise en contact avec de l'hydrogène et un catalyseur. Dans le réacteur, le catalyseur peut être utilisé sous forme d'un lit fixe, d'un lit mobile, d'un lit bouillonnant ou d'un lit entraîné, comme décrit par exemple dans le chapitre 18 « Catalytic Hydrotreatment and Hydroconversion: Fixed Bed, Moving Bed, Ebullated Bed and Entrained Bed » du livre « Heavy Crude Oils: From Geology to Upgrading, An Overview », publié aux Éditions Technip en 2011. Dans le cas d'un lit bouillonnant ou d'un lit entraîné, le réacteur comprend un écoulement ascendant de liquide et de gaz. Le choix de la technologie dépend

généralement de la nature de la charge à traiter et en particulier de sa teneur en métaux, de sa tolérance aux impuretés et de la conversion visée.

Certains procédés d'hydroconversion de charges lourdes sont basés sur des technologies hybrides combinant l'utilisation de différents types de lits de catalyseur, par exemple des procédés hybrides utilisant des technologies de lit bouillonnant et de lit entraîné, ou des technologies de lit fixe et de lit entraîné, mettant ainsi généralement à profit chaque technologie.

Par exemple, il est connu dans l'art d'utiliser simultanément, dans le même réacteur d'hydroconversion, un catalyseur supporté maintenu dans le lit bouillonnant dans le réacteur et un catalyseur entraîné de taille plus petite, également appelé catalyseur entraîné ou « slurry » en anglais, qui est entraîné hors du réacteur avec les effluents. Cet entraînement du deuxième catalyseur est en particulier rendu possible par une densité appropriée et une taille de particules appropriée du catalyseur entraîné. Par conséquent, un procédé « en lit hybride bouillonnant-entraîné », également appelé ici procédé « en lit bouillonnant hybride » ou simplement « en lit hybride », est défini dans la présente description comme se référant à l'application d'un lit bouillonnant comprenant un catalyseur entraîné, en plus d'un catalyseur supporté maintenu dans le lit bouillonnant, qui peut être vu comme un fonctionnement hybride d'un lit bouillonnant et d'un lit entraîné. Le lit hybride est d'une certaine manière un lit mixte de deux types de catalyseurs de taille de particule et/ou de densité nécessairement différente(s), un type de catalyseur étant maintenu dans le réacteur et l'autre type de catalyseur, le catalyseur entraîné, étant entraîné hors du réacteur avec les effluents.

Un tel procédé d'hydroconversion en lit hybride est connu pour améliorer le procédé en lit bouillonnant traditionnel, en particulier puisque l'ajout d'un catalyseur entraîné réduit la formation de sédiments et de précurseurs de coke dans le système de réacteur d'hydroconversion.

En effet, il est connu que pendant le fonctionnement d'un réacteur à lit bouillonnant pour la valorisation d'une charge lourde hydrocarbonée, la charge lourde est chauffée à une température à laquelle les fractions à point d'ébullition élevé de la charge hydrocarbonée lourde possédant typiquement un poids moléculaire élevé et/ou un rapport hydrogène/carbone bas, dont un exemple est une famille de composés complexes regroupés sous le nom d'« asphaltènes », tendent à subir un craquage thermique pour former des radicaux libres à longueur de chaînes réduite. Ces radicaux libres peuvent réagir avec d'autres radicaux libres, ou avec d'autres molécules, pour produire des précurseurs de coke et des sédiments. Un catalyseur entraîné traversant le réacteur, alors que le réacteur comprend déjà un catalyseur supporté maintenu dans le réacteur, fournit une activité d'hydrogénation catalytique supplémentaire, notamment dans des zones du réacteur généralement exemptes de catalyseur supporté. Le catalyseur entraîné réagit par conséquent avec les radicaux libres

dans ces zones, formant des molécules stables, et contribue ainsi à contrôler et réduire la formation de sédiments et de précurseurs de coke. Puisque la formation de coke et de sédiments est la cause principale de la désactivation de catalyseurs conventionnels et de l'encrassement d'installations d'hydroconversion, un tel procédé hybride permet d'augmenter la durée de vie du catalyseur supporté et empêche l'encrassement d'installations en aval, telles que des cuves de séparation, des colonnes de distillation, des échangeurs de chaleur etc.

Par exemple, la demande PCT WO2012/088025 décrit un tel procédé hybride pour la valorisation de charges lourdes à l'aide de la technologie en lit bouillonnant et d'un système catalytique composé d'un catalyseur supporté et d'un catalyseur entraîné. Le réacteur à lit bouillonnant comprend les deux types de catalyseurs possédant différentes caractéristiques, le premier catalyseur possédant une taille supérieure à 0,65 mm et occupant une zone d'expansion, et le deuxième catalyseur possédant une taille moyenne de 1 à 300 μm et étant utilisé en suspension. Le deuxième catalyseur est introduit dans le lit bouillonnant avec la charge et passe à travers le réacteur de la partie inférieure vers la partie supérieure. Il est préparé soit à partir de catalyseurs non supportés, soit par broyage de catalyseurs supportés (taille de grains comprise entre 1 et 300 μm).

Le document de brevet US2005/0241991 concerne également un tel procédé d'hydroconversion en lit hybride pour des charges hydrocarbonées lourdes, et décrit un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant, qui peuvent fonctionner en mode hybride avec l'ajout d'un précurseur métallique organosoluble dispersé dans la charge. L'ajout du précurseur de catalyseur, qui peut être pré-dilué dans du gasoil sous vide (VGO), est mis en œuvre dans un étage de mélange intime avec la charge pour la préparation d'une charge conditionnée avant son introduction dans le premier réacteur à lit bouillonnant ou dans des réacteurs à lit bouillonnant subséquents. Il est spécifié que le précurseur de catalyseur, typiquement le 2-éthylhexanoate de molybdène, forme un catalyseur colloïdal ou moléculaire (e.g. du sulfure de molybdène dispersé) une fois chauffé, par réaction avec l' H_2S provenant de l'hydrodésulfuration de la charge. Un tel procédé inhibe la formation de précurseurs de coke et de sédiments qui pourraient sinon désactiver le catalyseur supporté et encrasser le réacteur à lit bouillonnant et des installations en aval.

La demande de brevet européen EP3723903 du demandeur décrit également un procédé d'hydroconversion en lit hybride pour des charges hydrocarbonées lourdes, dans lequel le catalyseur solide dispersé est obtenu à partir d'au moins un sel d'un hétéropolyanion combinant le molybdène avec au moins un métal choisi parmi le cobalt et le nickel dans une structure de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué, améliorant l'hydrodésasphaltage et conduisant à la réduction de la formation de sédiments.

Des catalyseurs entraînés pour l'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde, et en particulier des catalyseurs colloïdaux ou moléculaires formés par l'utilisation de précurseur catalytique soluble, sont bien connus. Il est en particulier connu que certains composés métalliques, tels que des composés organosolubles (e.g le naphtédate de molybdène ou l'octoate de molybdène comme cité dans
5 US4244839, US2005/0241991, US2014/0027344) ou des composés hydrosolubles (e.g. l'acide phosphomolybdique cité dans les brevets US3231488, US4637870 et US4637871 ; l'heptamolybdate d'ammonium cité dans le brevet US6043182, des sels d'un hétéropolyanion comme cité dans FR3074699), peuvent être utilisés comme précurseurs de catalyseur dispersé et former des catalyseurs. Dans le cas de composés hydrosolubles, le précurseur de catalyseur dispersé est
10 généralement mélangé avec la charge pour former une émulsion. La dissolution du précurseur de catalyseur dispersé (en général du molybdène), optionnellement activé par du cobalt ou du nickel en milieu acide (en la présence de H_3PO_4) ou en milieu basique (en la présence de NH_4OH), a été le sujet de nombreuses études et brevets.

En plus de l'encrassement dû aux précurseurs de coke et aux sédiments qui peuvent apparaître dans
15 le réacteur à lit hybride et dans les installations en aval, les inventeurs ont observé que l'encrassement peut également apparaître dans les installations en amont, dès que la charge hydrocarbonée lourde contenant le précurseur de catalyseur est chauffée avant son introduction dans le réacteur d'hydroconversion.

Un tel encrassement dans des installations en amont du réacteur d'hydroconversion, notamment dans
20 l'installation de chauffage de la charge hydrocarbonée lourde mélangée avec le précurseur de catalyseur du catalyseur moléculaire ou colloïdal particulaire, semble être principalement lié à l'accumulation de métaux et de carbone en paroi, et peut limiter l'exploitabilité des installations.

Ainsi, bien que le catalyseur entraîné dans des procédés hybrides connus, tels que ceux cités ci-dessus, soit connu pour réduire l'encrassement dû aux précurseurs de coke et aux sédiments dans le réacteur
25 d'hydroconversion et dans des installations en aval, l'encrassement observé dans des installations en amont contenant la charge hydrocarbonée lourde mélangée avec le précurseur de catalyseur, tel que dans un dispositif de préchauffage, constitue un autre problème opérationnel non résolu jusqu'à présent. En outre, il a été observé que l'encrassement dû aux précurseurs de coke et aux sédiments peut encore survenir dans des installations en aval dans certains cas, montrant que la performance de
30 l'ajout d'un catalyseur entraîné peut encore être améliorée.

Objectifs et résumé de l'invention

Dans le contexte décrit ci-dessus, un objectif de la présente invention est de fournir un procédé d'hydroconversion hybride mettant en œuvre un catalyseur colloïdal ou moléculaire formé par

l'utilisation d'un précurseur catalytique soluble, réglant le problème d'encrassement, notamment dans des installations en amont du réacteur d'hydroconversion, en particulier dans un dispositif de préchauffage de la charge hydrocarbonée avant sa conversion dans le(s) réacteur(s) hybride(s) d'hydroconversion.

- 5 Plus généralement, la présente invention a pour objectif de fournir un procédé hybride d'hydroconversion pour la valorisation de charges hydrocarbonées lourdes permettant un ou plusieurs des effets suivants : encrassement réduit des équipements, traitement plus efficace des molécules d'asphaltènes, réduction de la formation de précurseurs de coke et de sédiments, taux de conversion augmenté, possibilité que le réacteur traite une plage plus large de charges hydrocarbonées de qualité
- 10 inférieure, élimination de zones exemptes de catalyseur dans le réacteur à lit bouillonnant et les installations de traitement en aval, fonctionnement plus long entre des arrêts de maintenance, utilisation plus efficace du catalyseur supporté, débit accru de charge hydrocarbonée lourde, et taux de production accru de produits convertis. Une réduction de la fréquence d'arrêt et de mise en route des équipements du procédé implique une réduction des cycles de pression et de température des
- 15 équipements du procédé, et ceci augmente significativement la sécurité du procédé et étend la durée de vie utile d'installations coûteuses.

Ainsi, afin d'atteindre au moins l'un des objectifs visés ci-dessus, parmi d'autres, la présente invention fournit, selon un premier aspect, un procédé pour l'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde contenant une fraction d'au moins 50 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins

20 300°C, et contenant des métaux et des asphaltènes, comprenant les étapes suivantes :

- (a) préparation d'une première charge hydrocarbonée lourde conditionnée en mélangeant ladite charge hydrocarbonée lourde avec un composé chimique organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide ;
- (b) préparation d'une deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée en mélangeant une
- 25 composition de précurseur de catalyseur avec la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée de l'étape (a) de telle manière qu'un catalyseur colloïdal ou moléculaire soit formé lorsqu'elle réagit avec du soufre ;
- (c) chauffage de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée de l'étape (b) dans au moins un dispositif de préchauffage ;
- 30 (d) introduction de ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée chauffée de l'étape (c) dans au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprenant un catalyseur supporté poreux d'hydroconversion, et opération dudit réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné en présence d'hydrogène et dans des conditions d'hydroconversion pour produire une matière valorisée, et dans lequel

le catalyseur colloïdal ou moléculaire est formé *in situ* dans la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée à l'étape (c) et/ou à l'étape (d).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape (a) comprend le fait de mélanger ledit composé chimique organique et ladite charge hydrocarbonée lourde dans une cuve dédiée d'un dispositif de mélange actif.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape (a) comprend (a1) l'injection dudit composé chimique organique dans une conduite acheminant ladite charge hydrocarbonée lourde vers le réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape (a) est mise en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et 300°C, préférablement entre 70°C et 200°C, et le temps de séjour du composé chimique organique avec ladite charge hydrocarbonée lourde avant l'étape (b) est compris entre 1 seconde et 10 heures.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le composé chimique organique est choisi dans le groupe constitué par l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide naphénique, 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.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le composé chimique organique comprend de l'acide 2-éthylhexanoïque, et est préférablement l'acide 2-éthylhexanoïque.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le composé chimique organique comprend de l'octanoate d'éthyle ou du 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, et est préférablement l'octanoate d'éthyle ou le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la composition de précurseur de catalyseur comprend un composé ou complexe organométallique ou bimétallique soluble dans l'huile, préférablement un composé ou complexe organométallique soluble dans l'huile 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, et est préférablement le 2-éthylhexanoate de molybdène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le rapport molaire entre ledit composé chimique organique ajouté à l'étape (a) et le métal/les métaux actif(s), préférablement le molybdène, de la composition de

précurseur de catalyseur ajoutée à l'étape (b), dans ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée est compris entre 0,1 : 1 et 20 : 1.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur colloïdal ou moléculaire comprend du disulfure de molybdène.

- 5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape (b) comprend (b1) le pré-mélange de la composition de précurseur de catalyseur avec un diluant d'huile hydrocarbonée à une température inférieure à une température à laquelle une partie substantielle de la composition de précurseur de catalyseur commence à se décomposer thermiquement pour former un mélange de précurseur dilué ; et (b2) le mélange dudit mélange de précurseur dilué avec la première charge hydrocarbonée lourde
10 conditionnée.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape (b1) est mise en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et 300°C et pendant une période de temps de 1 seconde à 30 minutes, et l'étape (b2) est mise en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et 300°C et pendant une période de temps de 1 seconde à 30 minutes.

- 15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape (c) comprend un chauffage à une température comprise entre 280°C et 450°C, plus préféablement entre 300°C et 400°C, et encore plus préféablement entre 320°C et 365°C.

- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée lourde comprend au moins une charge parmi les suivantes : un pétrole brut, du bitume de sables bitumineux, des fonds de colonnes
20 de distillation atmosphérique, des fonds de colonne de distillation sous vide, des résidus, des fonds de viscoréducteur, du goudron de charbon, une huile lourde provenant de schistes bitumineux, du charbon liquéfié, des bio-huiles lourdes, et des huiles lourdes comprenant des déchets de plastique et/ou une huile de pyrolyse de plastique.

- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée lourde possède du soufre en une
25 teneur supérieure à 0,5 % en poids, un résidu de carbone Conradson d'au moins 0,5 % en poids, des asphaltènes en C₇ à une teneur supérieure à 1 % en poids, des métaux de transition et/ou de post-transition et/ou métalloïdes à une teneur supérieure à 2 ppm en poids, et des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux à une teneur supérieure à 2 ppm en poids.

- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape (d) d'hydroconversion est mise en œuvre sous une
30 pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, à une température comprise entre 300°C et 550°C, à une vitesse volumique horaire VVH par rapport au volume de chaque réacteur hybride comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et sous une quantité d'hydrogène mélangé avec la charge entrant dans le réacteur à lit hybride comprise entre 50 et 5 000 Nm³/m³ de charge.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la concentration en métal du catalyseur, préférablement en molybdène, dans la deuxième charge hydrocarbonée conditionnée est dans une plage de 5 ppm à 500 ppm en poids de la charge hydrocarbonée lourde.

5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend une étape (e) de traitement ultérieur de la matière valorisée, ladite étape (e) comprenant :

- une deuxième étape d'hydroconversion dans un deuxième réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné d'au moins une partie de, ou de toute, la matière valorisée résultant de l'étape d'hydroconversion (d) ou optionnellement d'une fraction lourde liquide qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C résultant d'une étape de séparation
10 optionnelle séparant une partie de, ou toute, la matière valorisée résultant de l'étape d'hydroconversion (d), ledit deuxième réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprenant un deuxième catalyseur supporté poreux et opérant en présence d'hydrogène et dans des conditions d'hydroconversion pour produire un effluent liquide hydroconverti doté d'un résidu de carbone Conradson réduit, et éventuellement d'une quantité réduite de soufre, et/ou d'azote, et/ou de
15 métaux,

- une étape de fractionnement d'une partie de, ou de tout, l'effluent liquide hydroconverti dans une section de fractionnement pour produire au moins une fraction lourde qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C, ladite fraction lourde contenant une fraction résiduelle qui bout à une température supérieure ou égale à 540°C ;
20 - une étape optionnelle de désasphaltage, dans un désasphalteur, d'une partie de, ou toute, ladite fraction lourde avec au moins un solvant hydrocarboné pour produire une huile désasphaltée DAO et un asphalte résiduel ; et

ladite étape d'hydroconversion (d) et ladite deuxième étape d'hydroconversion sont mises en œuvre sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, à une température comprise entre 300°C
25 et 550°C, à une vitesse volumique horaire VVH par rapport au volume de chaque réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et sous une quantité d'hydrogène mélangé avec la charge entrant dans chaque réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprise entre 50 et 5 000 Nm³/m³ de charge.

D'autres sujets et avantages de l'invention deviendront apparents à la lecture de la description qui suit
30 de modes de réalisation exemplaires spécifiques de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, la description étant faite par référence aux figures annexées décrites ci-dessous.

Liste des figures

La figure 1 est un schéma fonctionnel illustrant le principe du procédé d'hydroconversion en lit hybride selon l'invention.

La figure 2 est un schéma fonctionnel illustrant un exemple d'un procédé et d'un système
5 d'hydroconversion à lit hybride selon l'invention.

La figure 3 est un graphique montrant la tendance à l'encrassement d'exemples de charges hydrocarbonées conditionnées telles que préparées dans le procédé d'hydroconversion à lit hybride selon l'invention et selon l'art antérieur.

Description des modes de réalisation

10 L'objet de l'invention est de fournir des procédés et des systèmes d'hydroconversion en lit hybride pour l'amélioration de la qualité d'une charge hydrocarbonée lourde.

De tels procédés et systèmes pour l'hydroconversion de charge hydrocarbonée lourde emploient un système de catalyseur double qui comporte un catalyseur moléculaire ou colloïdal dispersé dans la charge hydrocarbonée lourde et un catalyseur supporté poreux. Ils emploient également un additif
15 organique mélangé avec la charge hydrocarbonée lourde, avant d'utiliser le système de catalyseur double dans un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant, chacun desquels comprenant une phase solide comprenant un lit expansé d'un catalyseur supporté poreux, une phase d'hydrocarbure liquide comprenant la charge hydrocarbonée lourde, le catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans celle-ci et l'additif organique, et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène gazeux.

20 Les procédés et systèmes d'hydroconversion en lit hybride de l'invention réduisent l'encrassement des installations, et notamment l'encrassement dans des installations en amont du ou des réacteur(s) d'hydroconversion, en particulier dans des installations de préchauffage de la charge avant sa conversion dans le(s) réacteur(s) d'hydroconversion hybride(s), et peuvent traiter efficacement les asphaltènes, réduire ou éliminer la formation de précurseurs de coke et de sédiments, augmenter le
25 taux de conversion notamment en permettant de réaliser l'hydroconversion à haute température, et éliminer des zones exemptes de catalyseur qui existeraient sinon dans un ou des réacteur(s) d'hydroconversion à lit bouillonnant conventionnel(s) et des installations de traitement en aval. Les procédés et systèmes d'hydroconversion en lit hybride de l'invention permettent également l'utilisation plus efficace du catalyseur supporté poreux, et du système de catalyseur double combiné.

30 Terminologie

Certaines définitions sont données ci-dessous, bien que plus de détails sur les objets définis ci-après sont donnés plus loin dans la description.

- Le terme « hydroconversion » fait référence à un procédé dont le but principal est de réduire la plage de point d'ébullition d'une charge hydrocarbonée lourde 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'hydrocarbure 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'hydrocarbure, 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 l'élimination de soufre et d'azote de la charge ainsi que la saturation d'oléfines.
- Le terme « hydrocracking » est souvent utilisé comme synonyme d'« hydroconversion » selon la terminologie anglaise, bien que « l'hydrocracking » fasse plutôt référence à un procédé similaire à une hydroconversion mais dans lequel le craquage de molécules d'hydrocarbure est principalement un craquage catalytique, c'est-à-dire un craquage se produisant en la présence d'un catalyseur d'hydrocraquage possédant une phase responsable de l'activité de craquage, par exemple des sites acides tels que contenus dans une argile ou des zéolithes. Selon la terminologie française par exemple, l'hydrocracking, qui peut être traduit par « hydrocraquage », fait généralement référence à cette dernière définition (craquage catalytique), et son usage est par exemple plutôt réservé pour le cas de distillats sous vide comme charges hydrocarbonées devant être converties, alors que le terme français « hydroconversion » est généralement réservé à la conversion de charges hydrocarbonées lourdes comme des résidus atmosphériques et sous vide (mais pas seulement).
- Le terme « hydrotraitement » 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'hydrocarbure 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. L'hydrotraitement est mis en œuvre le plus souvent à l'aide d'un réacteur à lit fixe, bien que d'autres réacteurs d'hydroprocessing puissent également être utilisés pour l'hydrotraitement, par un exemple un réacteur d'hydrotraitement à lit bouillonnant.

Le terme « hydroprocessing » fait référence d'une manière générale à la fois à des procédés « d'hydroconversion »/« d'hydrocraquage » et d'« hydrotraitement ».

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 un orifice d'entrée par lequel une charge hydrocarbonée lourde 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'hydrocarbure plus grandes en molécules plus petites par décomposition thermique. Des exemples de réacteurs d'hydroconversion comprennent, sans s'y limiter, des réacteurs à lit entraîné, également appelés réacteurs « slurry » (réacteurs à trois phases – liquide, gaz, solide - dans lesquels les phases solide et liquide peuvent se comporter comme une phase homogène), des réacteurs à lit bouillonnant (réacteurs fluidisés à trois phases), des réacteurs à lit mobile (réacteurs à trois phases avec mouvement descendant du catalyseur solide et écoulement ascendant ou descendant de liquide et de gaz), et des réacteurs à lit fixe (réacteurs à trois phases avec ruissellement descendant de charge liquide sur un lit fixe de catalyseur supporté avec de l'hydrogène s'écoulant typiquement simultanément avec le liquide, mais possiblement à contre-courant dans certains cas).

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

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

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

Les termes « catalyseur moléculaire » et « catalyseur dispersé de manière moléculaire » font référence à des composés de catalyseur qui sont essentiellement « dissous » ou complètement dissociés d'autres composés ou molécules de catalyseur dans une charge hydrocarbonée lourde, 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).

10 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, et/ou de molybdène 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.

20 Les termes « valoriser », « valorisation » et « valorisé », lorsqu'ils sont utilisés pour décrire une charge qui est soumise ou a été soumise à une hydroconversion, ou une matière ou un produit résultant(e), font référence à l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes : une réduction du poids moléculaire de la charge, une réduction de la plage de point d'ébullition de la charge, une réduction de la concentration d'asphaltènes, une réduction de la concentration de radicaux libres d'hydrocarbure, une réduction du résidu de carbone Conradson, une augmentation du rapport atomique H/C de la charge, et une réduction de la quantité d'impuretés, telles que le soufre, l'azote, l'oxygène, des halogénures, et des métaux.

Les termes « charge conditionnée » et « charge hydrocarbonée lourde conditionnée » font référence à la charge hydrocarbonée lourde devant être traitée dans au moins un réacteur d'hydroconversion à lit hybride, charge dans laquelle un additif organique a été combiné (ici « première charge conditionnée », ou charge dans laquelle un tel additif organique a été combiné et ensuite une composition de précurseur de catalyseur a été combinée et mélangée suffisamment de sorte que, lors

de la formation du catalyseur, notamment par réaction avec du soufre, le catalyseur comprendra un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge (ici « deuxième charge conditionnée »).

Dans ce qui suit, le terme « comprend » est synonyme de (signifie la même chose que) « comporte » et « contient », et est inclusif ou ouvert, et n'exclut pas d'autres éléments non spécifiés. Il sera compris
5 que le terme « comprend » inclut le terme exclusif et fermé « constitué ».

Les termes « compris entre ... et ... » et « dans la plage de ... à ... » et « dans une plage de ... à ... » signifient que les valeurs aux limites de l'intervalle sont incluses dans la plage de valeurs décrite, sauf mention contraire.

Dans la description détaillée ci-dessous, de nombreux détails spécifiques sont exposés pour
10 transmettre une compréhension plus profonde du procédé du système selon l'invention. Cependant, il sera apparent à l'homme de l'art que le procédé et le système peuvent être employés sans tous ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques qui sont bien connues n'ont pas été décrites en détails, afin de ne pas compliquer la description inutilement.

La figure 1 est un diagramme fonctionnel illustrant de manière schématique le principe du procédé
15 100 d'hydroconversion en lit hybride selon l'invention. Il diffère en particulier d'un procédé en lit hybride conventionnel, tel que décrit par exemple dans le document US2005/0241991, en ce qu'il comprend l'ajout d'un additif organique à la charge avant son mélange avec une composition de précurseur de catalyseur.

Les termes « composé chimique organique » et « additif organique » sont utilisés indifféremment dans
20 la présente description pour désigner le composé chimique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide ajouté à la charge hydrocarbonée lourde à l'étape (a) et décrit en détails plus loin.

Selon l'invention, une charge hydrocarbonée lourde 101 contenant une fraction d'au moins 50 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C, et contenant des métaux et des asphaltènes,
25 est traitée dans un procédé d'hydroconversion 100 comprenant les étapes suivantes :

- (a) préparation d'une première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 en mélangeant ladite charge hydrocarbonée lourde 101 avec un composé chimique organique 102 comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide ;
- 30 (b) préparation d'une deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée 105 en mélangeant une composition de précurseur de catalyseur 104 avec la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 de l'étape (a) de telle manière qu'un catalyseur colloïdal ou moléculaire soit formé lorsqu'elle réagit avec du soufre ;

(c) chauffage de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée de l'étape (b) dans au moins un dispositif de préchauffage ;

(d) introduction de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée chauffée 106 de l'étape (c) dans au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprenant un catalyseur supporté poreux d'hydroconversion et fonctionnement dudit réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné en la présence d'hydrogène et dans des conditions d'hydroconversion pour produire une matière valorisée 107.

La matière valorisée 107 peut être en outre traitée dans une étape optionnelle (e).

Dans le procédé d'hydroconversion selon l'invention, le catalyseur colloïdal ou moléculaire est formé *in situ* dans la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée à l'étape (c) et/ou à l'étape (d).

Chaque étape, flux et matière impliqués sont maintenant détaillés ci-dessous.

Certaines des références numériques mentionnées ci-dessous font référence à la figure 2, qui illustre schématiquement un exemple d'un système d'hydroconversion en lit hybride 200 selon l'invention, ledit système étant décrit en détails plus tard dans la description, après la description du procédé général.

Charge hydrocarbonée lourde

Le terme « charge hydrocarbonée lourde » fait référence à des pétroles bruts, du bitume de sables bitumineux, des fonds de baril et des résidus restants de procédés de raffinerie (e.g. des fonds de viscoréducteur), et une quelconque autre matière de qualité inférieure qui contient une quantité substantielle de fractions hydrocarbonées à point d'ébullition élevé et/ou qui comporte une quantité significative d'asphaltènes qui peuvent désactiver un catalyseur supporté solide et/ou provoquer ou résulter en la formation de précurseurs de coke et de sédiments.

La charge hydrocarbonée lourde 101 peut ainsi comprendre au moins l'une des charges suivantes : un pétrole brut, du bitume de sables bitumineux, des fonds de colonnes de distillation atmosphérique, des fonds de colonnes de distillation sous vide, des résidus, des fonds de viscoréducteur, du goudron de charbon, une huile lourde provenant de schistes bitumineux, du charbon liquéfié, des bio-huiles lourdes, et des huiles lourdes comprenant des déchets de plastique et/ou une huile de pyrolyse de plastique.

Les huiles de pyrolyse de plastique sont des huiles obtenues par la pyrolyse de plastiques, préférablement de déchets de plastique, et peuvent être obtenues par un traitement par pyrolyse catalytique, thermique ou alors peuvent être préparées par hydropyrolyse (pyrolyse en la présence d'un catalyseur et d'hydrogène).

En particulier, la charge hydrocarbonée lourde traitée contient des fractions hydrocarbonées parmi lesquelles au moins 50 % en poids, préférablement au moins 80 % en poids possèdent une température d'ébullition d'au moins 300°C, préférablement d'au moins 350°C ou d'au moins 375°C.

5 Ce sont des pétroles bruts ou des fractions hydrocarbonées lourdes résultant de la distillation atmosphérique et/ou sous vide d'un pétrole brut. Elles peuvent être aussi des résidus atmosphériques et/ou sous vide, et en particulier des résidus atmosphériques et/ou sous vide résultant d'un hydrotraitement, d'un hydrocraquage et/ou d'une hydroconversion. Elles peuvent être aussi des distillats sous vide, des fractions provenant d'une unité de craquage catalytique tel qu'un craquage catalytique en lit fluidisé (FCC), une unité de cokéfaction ou de viscoréduction.

10 Préféréablement, ce sont des résidus sous vide. Généralement, ces résidus sont des fractions dans lesquelles au moins 80 % en poids possèdent une température d'ébullition d'au moins 450°C ou plus, et le plus souvent d'au moins 500°C ou 540°C.

Des fractions aromatiques extraites d'une unité de production de lubrifiants, des huiles désasphaltées (raffinats provenant d'une unité de désasphaltage), et de l'asphalte (résidus provenant d'une unité de
15 désasphaltage) sont également appropriés en tant que charge.

La charge peut également être une fraction résiduelle provenant d'une liquéfaction directe de charbon (distillat sous vide et/ou résidu atmosphérique et/ou sous vide provenant par ex. d'un procédé H-Coal, marque commerciale déposée), d'une pyrolyse de charbon ou de résidus de schistes bitumineux, ou d'une fraction résiduelle provenant de la liquéfaction directe de biomasse lignocellulosique seule ou
20 mélangée avec du charbon et/ou une fraction de pétrole (appelée ici « bio-huiles lourdes »).

Des exemples de charges hydrocarbonées lourdes comprennent, sans s'y limiter, un pétrole brut de Lloydminster, un bitume de Cold Lake, un bitume d'Athabasca, un pétrole brut de l'Oural, un pétrole brut Arabian Heavy, un pétrole brut Arabian Light, des fonds de colonnes de distillation atmosphérique, des fonds de colonnes de distillation sous vide, un résidu (ou « résidus »), un brai de
25 résidus, un résidu sous vide, un brai de désasphaltage au solvant, et des fractions liquides non volatiles qui restent après la soumission de pétroles bruts, de bitume provenant de sables bitumineux, de charbon liquéfié, de schistes bitumineux, ou de charges de goudron de charbon à une distillation, une séparation à chaud, et autres et qui contiennent des fractions à point d'ébullition élevé et/ou des asphaltènes.

30 Toutes ces charges peuvent être utilisées seules ou en mélange.

Les charges hydrocarbonées lourdes traitées dans le procédé et le système selon l'invention contiennent des métaux et des asphaltènes, en particulier des asphaltènes en C₇, et d'autres impuretés telles que du soufre et de l'azote.

Le terme « asphaltène » fait référence à la fraction d'une charge hydrocarbonée lourde qui est typiquement insoluble dans des solvants paraffiniques tels que le propane, le butane, le pentane, l'hexane, et l'heptane et qui comprend des feuillets de composés cycliques condensés maintenus ensemble par des hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène et des métaux. Les asphaltènes comprennent globalement une large plage de composés complexes possédant de 80 à 160 000 atomes de carbone. Les asphaltènes sont définis sur le plan opérationnel comme des « asphaltènes en C₇ », c'est-à-dire des composés insolubles dans l'heptane selon la norme ASTM D 6560 (correspondant également à la norme NF T60-115), et une quelconque teneur en asphaltènes fait référence à des asphaltènes en C₇ dans la présente description. Les asphaltènes en C₇ sont des composés connus pour inhiber la conversion de fractions résiduelles, à la fois par leur capacité à former des résidus hydrocarbonés lourds, communément appelés coke, et par leur tendance à produire des sédiments qui limitent grandement l'exploitabilité d'unités d'hydrotraitement et d'hydroconversion.

La charge hydrocarbonée lourde 101 peut typiquement posséder du soufre à une teneur supérieure à 0,5 % en poids, un résidu de carbone Conradson d'au moins 3 % en poids, des asphaltènes en C₇ à une teneur supérieure à 1 % en poids, des métaux de transition et/ou de post-transition et/ou métalloïdes à une teneur supérieure à 2 ppm en poids, et des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux à une teneur supérieure à 2 ppm en poids.

Ces types de charges sont en effet généralement riches en impuretés comme des métaux, en particulier des métaux de transition (e.g. Ni, V) et/ou des métaux de post-transition, et/ou des métalloïdes, pour lesquels une teneur peut être supérieure à 2 ppm en poids, ou supérieure à 20 ppm en poids, et même supérieure à 100 ppm en poids, et également en métaux alcalins (e.g. Na) et/ou en métaux alcalino-terreux dont la teneur peut être supérieure à 2 ppm en poids, même supérieure à 5 ppm en poids, et même supérieure à 7 ppm en poids.

La teneur en soufre est en effet généralement supérieure à 0,5 % en poids, et même supérieure à 1 % en poids, ou même supérieure à 2 % en poids.

La teneur en asphaltènes en C₇ peut en effet être d'au moins 1 % en poids, et même supérieure à 3 % en poids.

Le résidu de carbone Conradson est en effet en général supérieur à 3 % en poids, et même d'au moins 5 % en poids. Le résidu de carbone Conradson est défini par la norme ASTM D 482 et représente la quantité de résidu de carbone produit après pyrolyse dans des conditions standards de température et de pression.

Ces teneurs sont exprimées en % en poids du poids total de la charge.

Étape (a) : préparation de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée : charge hydrocarbonée lourde + additif organique

L'étape (a) comprend le mélange de ladite charge hydrocarbonée lourde 101 avec un composé chimique organique 102 comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide. Ce mélange forme ce qu'on appelle ici la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103.

Cette étape est mise en œuvre avant l'étape (b) de mélange complet/intime avec une composition de précurseur de catalyseur qui conduira à la formation d'un catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge hydrocarbonée lourde lorsqu'elle est mise à réagir avec du soufre.

Les inventeurs ont montré que l'étape (a) de mélange entre un tel additif organique et la charge hydrocarbonée lourde, avant l'étape (b), améliore le procédé d'hydroconversion en lit hybride bouillonnant-entraîné, en particulier en réduisant l'encrassement des installations, notamment en amont du réacteur d'hydroconversion dans l'installation de chauffage de la charge à l'étape (c).

Sans être lié à une quelconque théorie, l'additif organique, en mélange avec la charge hydrocarbonée lourde, permet une meilleure solubilité du précurseur de catalyseur colloïdal ou moléculaire 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 l'installation de chauffage, et améliorant ainsi la dispersion du catalyseur colloïdal ou moléculaire formé à l'étape (c) et/ou à une étape ultérieure, 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.

L'additif organique

L'additif organique 102 possédant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou au moins une fonction anhydride d'acide comprend préféablement au moins 6 atomes de carbone, et plus préféablement au moins 8 atomes de carbone.

Typiquement, l'additif organique 102 n'est ni un précurseur de catalyseur, ni un catalyseur.

En particulier, l'additif organique 102 ne contient aucun métal.

Des exemples d'additif organique comprennent, sans s'y limiter, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide naphtéinique, l'acide caprylique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'octanoate d'éthyle, le 2-éthylhexanoate d'éthyle, le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, le 2-éthylhexanoate de benzyle, l'adipate de diéthyle, l'adipate de diméthyle, l'adipate de bis(2-éthylhexyle), le pimélate de diméthyle, le subérate de diméthyle, le subérate de

monométhyle, l'anhydride hexanoïque, l'anhydride caprylique. Avantageusement, l'additif organique est un composé chimique organique choisi dans le groupe constitué par la liste de composés spécifiques décrite ci-dessus, et leurs mélanges.

Préféablement, l'additif organique est un composé chimique organique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, et plus préféablement choisi dans le groupe constitué par l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide naphténique, l'acide caprylique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, et l'acide sébacique.

Plus préféablement, l'additif organique comprend, ou est constitué de, l'acide 2-éthylhexanoïque.

L'additif organique peut être un composé chimique organique comprenant au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide, et par exemple choisi dans le groupe constitué par 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, et/ou dans le groupe constitué par l'anhydride hexanoïque et l'anhydride caprylique.

Plus préféablement, l'additif organique comprenant au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide comprend, ou est constitué de, l'octanoate d'éthyle ou le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle ou leurs mélanges, et préféablement est l'octanoate d'éthyle ou le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle.

Cette étape (a) de mélange de l'additif organique 102 avec la charge hydrocarbonée lourde 101 formant la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 est mise en œuvre avant une étape (b) de mélange complet/intime avec une composition de précurseur de catalyseur qui conduira à la formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans la charge hydrocarbonée lourde.

L'additif organique est préféablement ajouté de sorte que le rapport molaire d'additif organique sur le métal/les métaux actif(s) de la composition de précurseur de catalyseur ajoutée à l'étape (b) soit dans une plage d'environ 0,1 : 1 à environ 20 : 1, plus préféablement dans une plage d'environ 0,75 : 1 à environ 7 : 1, et encore plus préféablement dans une plage d'environ 1 : 1 à environ 5 : 1. Le terme « environ » fait référence à une approximation de $\pm 5\%$, préféablement de $\pm 1\%$.

Avantageusement, la composition de précurseur de catalyseur ajoutée à l'étape (b) comprend du Mo, e.g. le 2-éthylhexanoate de molybdène, et l'additif organique est préféablement ajouté de sorte que le rapport molaire d'additif organique sur Mo de la composition de précurseur de catalyseur ajoutée à l'étape (b) soit dans une plage d'environ 0,1 : 1 à environ 20 : 1, plus préféablement dans une plage d'environ 0,75 : 1 à environ 7 : 1, et encore plus préféablement dans une plage d'environ 1 : 1 à environ 5 : 1.

Mélange avec l'additif organique

Le mélange de l'additif organique et de la charge hydrocarbonée lourde est avantageusement mis en œuvre dans un premier mélangeur conditionneur 210.

5 Le premier mélangeur conditionneur 210 peut comprendre un dispositif de mélange actif, tout type de système d'injection pour des conduites ou tout type de mélangeur en ligne tel que détaillé ci-dessous.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la préparation de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 comprend le mélange dudit additif organique 102 et de ladite charge hydrocarbonée lourde 101 dans une cuve dédiée d'un dispositif de mélange actif (formant le premier
10 mélangeur conditionneur 210).

Le terme « dispositif de mélange actif » fait référence à un dispositif de mélange comprenant une partie mobile, e.g. une tige d'agitation, pour mélanger activement les composants.

Une telle configuration permet en particulier d'augmenter la dispersion du catalyseur colloïdal ou moléculaire formé à un stade ultérieur. L'utilisation d'une cuve dédiée permet également d'atteindre
15 un temps de séjour élevé.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la préparation de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 comprend l'injection dudit composé chimique organique 102 dans une conduite acheminant ladite charge hydrocarbonée lourde 101 vers le réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné. Le premier mélangeur conditionneur 210 comprend ainsi, dans une telle
20 configuration, la partie de la conduite dans laquelle le mélange est réalisé, et éventuellement des systèmes supplémentaires pour faciliter le mélange, comme par exemple des mélangeurs en ligne statiques tels que décrits plus loin à l'étape (b).

Une telle configuration permet en particulier de réduire les investissements dans des installations et l'encombrement requis, par comparaison avec un mélange dans une cuve dédiée.

25 Le temps de séjour de l'additif organique avec la charge hydrocarbonée lourde, avant le mélange avec la composition de précurseur de catalyseur à l'étape (b) formant la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée 105, est préféablement compris entre 1 seconde et 10 heures, plus préféablement compris entre 1 seconde et 1 heure, et encore plus préféablement compris entre 1 seconde et 30 minutes. Dans la présente description, un temps de mélange (ou temps de séjour pour
30 le mélange) de 1 seconde comprend un mélange instantané.

Le mélange de l'additif organique et de la charge hydrocarbonée lourde est préférablement mis en œuvre entre la température ambiante, e.g. 15°C, et 300°C, plus préférablement entre 70°C et 200°C, par exemple à 150°C.

La température à laquelle le mélange est mis en œuvre est avantageusement la température réelle du flux de charge hydrocarbonée lourde 101.

La température à l'étape (a) doit être préférablement inférieure à une température de décomposition de la composition de précurseur de catalyseur.

La pression pour l'étape de mélange (a) est aussi avantageusement la pression réelle du flux de charge hydrocarbonée lourde 101.

Préférablement, la pression manométrique pour l'étape de mélange (a) est comprise entre 0 MPa et 25 MPa, plus préférablement comprise entre 0,01 MPa et 5 MPa.

Dans le cas de charges hydrocarbonées lourdes qui sont solides ou extrêmement visqueuses à température ambiante, de telles charges peuvent avantageusement être chauffées afin de les ramollir et créer une charge possédant une viscosité suffisamment basse pour permettre un bon mélange de l'additif organique, et notamment avec la composition de précurseur de catalyseur dans l'étape supplémentaire (b).

En général, la diminution de la viscosité de la charge hydrocarbonée lourde réduira le temps requis pour effectuer le mélange complet et intime de la composition de précurseur de catalyseur dans la première charge conditionnée à l'étape (b).

Cependant, la charge ne devrait pas être chauffée à une température au-delà de laquelle une décomposition thermique significative de la composition de précurseur de catalyseur se produit, avant le mélange complet avec la composition de précurseur de catalyseur à l'étape (b).

La décomposition thermique prématurée de la composition de précurseur de catalyseur résulte généralement en la formation de particules de catalyseur de la taille du micron ou plus grande, plutôt qu'en un catalyseur colloïdal ou moléculaire.

À l'étape (a), le mélange de la charge hydrocarbonée lourde 101 avec l'additif organique 102 peut être fait pour la charge hydrocarbonée lourde 101, en partie ou en totalité.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation préférés, l'étape de mélange (a) est mise en œuvre entre l'additif organique 102 et le flux entier de la charge hydrocarbonée lourde 101 envoyé dans le système d'hydroconversion. Selon une ou plusieurs variantes, l'étape de mélange (a) est mise en œuvre entre l'additif organique 102 et une partie du flux de la charge hydrocarbonée lourde 101 envoyé à l'hydroconversion. Ainsi, la préparation de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103

peut être mise en œuvre en mélangeant au moins une partie du flux de ladite charge hydrocarbonée lourde 101, par exemple d'au moins 50 % en poids du flux de ladite charge hydrocarbonée lourde 101, avec l'additif organique 102. La partie complémentaire du flux de ladite charge hydrocarbonée lourde 101 peut être réincorporée une fois que la composition de précurseur de catalyseur a été ajoutée (l'étape (b)), c'est-à-dire mélangée avec la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée avant son préchauffage à l'étape (c).

Étape (b) : préparation de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée : mélange avec la composition de précurseur de catalyseur

La première charge hydrocarbonée conditionnée 103 est ensuite mélangée avec une composition de précurseur de catalyseur 104 pour former une deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée 105.

Composition de précurseur de catalyseur

La composition de précurseur de catalyseur est choisie parmi tous les précurseurs de catalyseur métallique connus d'un homme de l'art, capables de former un catalyseur dispersé de manière colloïdale ou moléculaire (c'est-à-dire le catalyseur entraîné) en la présence d'hydrogène et/ou de H₂S et/ou d'une quelconque autre source de soufre, et permettant l'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde après injection dans ladite charge hydrocarbonée lourde.

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

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

La composition de 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.

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

Le composé ou complexe organométallique soluble dans l'huile est préféablement 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 compositions de précurseur de catalyseur solubles dans l'huile.

- 5 Plus préférablement, la composition de précurseur de catalyseur comprend du molybdène 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.

Une composition de précurseur de catalyseur actuellement préférée comprend, ou consiste en, le 2-éthylhexanoate de molybdène (également communément appelé octoate de molybdène).

- 10 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 charge hydrocarbonée lourde à une température inférieure à 250°C.

- 15 Un homme de l'art peut, en suivant la présente invention, choisir un profil de température de mélange qui entraîne le mélange d'une composition de précurseur choisie, sans décomposition thermique substantielle avant la formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire.

Mélange avec la composition de précurseur de catalyseur

Le mélange de la composition de précurseur de catalyseur et de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée est mis en œuvre dans un deuxième mélangeur conditionneur 220.

- 20 La composition de précurseur de catalyseur 104, préférablement une composition de 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.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation préférés, l'étape (b) comprend :

- 25 (b1) le pré-mélange de la composition de précurseur de catalyseur 104 avec une huile hydrocarbonée (diluant) pour former un mélange de précurseur dilué, ledit pré-mélange étant préférablement mis en œuvre à une température inférieure à une température à laquelle une partie substantielle de la composition de précurseur de catalyseur commence à se décomposer, préférablement entre la température ambiante, e.g. 15°C, et 300°C, et avantageusement pendant une période de temps de 1
30 seconde à 30 minutes ; et

(b2) le mélange dudit mélange de précurseur dilué avec la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103, 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.

Des exemples de diluants hydrocarbonés appropriés comprennent, sans s'y limiter, un gasoil sous vide connu sous le nom de « VGO » (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 360°C à 524°C), une huile de décantation ou une huile de recyclage (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 360°C à 550°C), un gasoil léger (qui possède typiquement une plage d'ébullition de 200°C à 360°C), des résidus sous vide (qui possèdent typiquement une plage d'ébullition de 524°C+), des huiles désasphaltées, et des résines.

10 Le diluant d'hydrocarbure est préférablement un VGO.

Le rapport massique de composition 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).

15 La composition de précurseur de catalyseur 104 est plus préférablement mélangée avec le diluant hydrocarboné à une température comprise entre la température ambiante, e.g. 15°C, et 200°C, encore plus préférablement comprise entre 50°C et 200°C, encore plus préférablement comprise entre 75°C et 150°C, et encore plus préférablement entre 75°C et 100°C, pour former le mélange de précurseur dilué.

20 Il est entendu que la température réelle à laquelle le mélange de précurseur dilué est formé dépend majoritairement, de manière générale, de la température de décomposition de la composition de précurseur spécifique qui est utilisée.

La composition de précurseur de catalyseur 104 est plus préférablement mélangée avec le diluant d'huile hydrocarboné pendant une période de temps dans une plage de 1 seconde à 10 minutes, et
25 encore plus préférablement dans une plage de 2 secondes à 3 minutes.

Le temps de mélange réel dépend, au moins en partie, de la température (i.e. qui affecte la viscosité des fluides) et de l'intensité de mélange. L'intensité de mélange dépend, au moins en partie, du nombre d'étapes, par ex. pour le mélangeur en ligne statique.

Bien qu'il soit dans la portée de l'invention de mélanger directement la composition de précurseur de catalyseur 104 avec la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée, on doit prendre soin dans
30 de tels cas de mélanger les composants pendant un temps suffisant pour mélanger complètement/intimement la composition de précurseur de catalyseur dans la charge avant la

formation du catalyseur. Cependant, un temps de mélange long, par exemple un mélange de 24 heures, peut engendrer pour certaines opérations industrielles un coût rédhibitoire.

Le pré-mélange de la composition de précurseur de catalyseur 104 avec un diluant hydrocarboné avant le mélange du mélange de précurseur dilué avec la charge hydrocarbonée lourde facilite grandement le mélange de manière complète et intime de la composition de précurseur dans la charge, particulièrement dans la période de temps relativement courte requise pour que des opérations industrielles à grande échelle soient économiquement viables.

L'utilisation d'un mélange de précurseur dilué raccourcit le temps de mélange global (1) en réduisant ou en éliminant les différences de solubilité entre la composition de précurseur de catalyseur plus polaire et la charge hydrocarbonée lourde, (2) en réduisant ou en éliminant les différences de rhéologie entre la composition de précurseur de catalyseur et la charge hydrocarbonée lourde, et/ou (3) en brisant les molécules de précurseur de catalyseur pour former un soluté dans un diluant d'huile hydrocarboné qui est beaucoup plus facilement dispersé dans la charge hydrocarbonée lourde. Il est particulièrement avantageux de former tout d'abord un mélange de précurseur dilué dans le cas où la charge hydrocarbonée lourde contient de l'eau (e.g. de l'eau condensée). Sinon, la plus grande affinité de l'eau pour la composition de précurseur de catalyseur polaire peut causer une agglomération localisée de la composition de précurseur de catalyseur, résultant en une mauvaise dispersion et la formation de particules de catalyseur de taille micrométrique ou plus grande. Le diluant d'huile hydrocarboné est préférablement sensiblement exempt d'eau (i.e. contient moins de 0,5 % en poids d'eau, préférablement moins de 0,1 % en poids d'eau, et plus préférablement moins de 750 ppm en poids d'eau) pour empêcher la formation de quantités substantielles de particules de catalyseur de taille micrométrique ou plus grande.

Le mélange de précurseur dilué est ensuite combiné avec la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 et mélangé pendant un temps suffisant et de manière à disperser la composition de précurseur de catalyseur dans toute la charge afin de donner une deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée 105 dans laquelle la composition de précurseur de catalyseur est complètement/intimement mélangée avec la charge hydrocarbonée lourde.

Afin d'obtenir un mélange suffisant de la composition de précurseur de catalyseur dans la charge hydrocarbonée lourde avant formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire, le mélange de précurseur dilué et la charge hydrocarbonée lourde sont plus préférablement mélangés pendant une période de temps dans une plage de 1 seconde à 10 minutes, et encore plus préférablement dans une plage de 2 secondes à 3 minutes. L'augmentation de la vigueur et/ou de l'énergie de cisaillement du procédé de mélange réduit généralement le temps requis pour effectuer un mélange complet/intime.

Des exemples d'appareils de mélange qui peuvent être utilisés pour effectuer un mélange complet/intime de la composition de précurseur de catalyseur 104 et de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 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 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. Selon un mode de réalisation, un mélange en continu plutôt que discontinu par lots successifs peut être mis en œuvre à l'aide de pompes à haute énergie possédant plusieurs compartiments dans lesquels la composition de précurseur de catalyseur 104 et la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 sont brassées et mélangées comme faisant partie du procédé de pompage lui-même. L'appareil de mélange décrit précédemment peut également être utilisé pour l'étape de pré-mélange (b1) discutée ci-dessus dans laquelle la composition de précurseur de catalyseur 104 est mélangée avec le diluant d'huile hydrocarboné pour former le mélange de précurseur de catalyseur.

En variante, le mélange de précurseur dilué 104 peut être initialement mélangé avec 20 % de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée, la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée mélangée résultante peut être mélangée avec encore 40 % de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée, et les 60 % résultant de la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée mélangée peuvent être mélangés avec les 40 % restants de première charge hydrocarbonée lourde conditionnée conformément à de bonnes pratiques d'ingénierie de dilution progressive, pour disperser complètement la composition de précurseur de catalyseur 104 dans la charge hydrocarbonée lourde. Le temps de mélange dans les dispositifs ou procédés de mélange appropriés décrits ici doit également être utilisé pour l'approche par dilution progressive.

La première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 et le mélange de 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, pour donner la deuxième charge hydrocarbonée conditionnée. Préférablement, la pression manométrique est comprise entre 0 MPa et 25 MPa, plus préférablement comprise entre 0,01 MPa et 5 MPa.

Étape (c) : chauffage de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée

La deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée 105 formée à l'étape (b) est ensuite chauffée dans au moins un dispositif de préchauffage 230, avant d'être introduite dans le réacteur à lit hybride pour l'hydroconversion.

- 5 La deuxième charge hydrocarbonée conditionnée 105 est envoyée à l'au moins un dispositif de préchauffage 230, optionnellement pressurisée par une pompe.

Le dispositif de préchauffage comprend tout moyen de chauffage capable de chauffer une charge hydrocarbonée lourde connu d'un homme de l'art. Le dispositif de préchauffage peut comprendre un four comprenant au moins un compartiment de préchauffage, et/ou des tubes dans lesquels la charge hydrocarbonée s'écoule, un mélangeur de la deuxième charge hydrocarbonée conditionnée avec H₂,
10 un type quelconque d'échangeurs de chaleur appropriés, par exemple des échangeurs de chaleur tubulaires ou en spirale dans lesquels l'alimentation d'huile s'écoule, etc.

Ce pré-chauffage de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée permet ensuite d'atteindre une température cible dans le réacteur d'hydroconversion à l'étape ultérieure (d).

- 15 La deuxième charge hydrocarbonée conditionnée 105 est plus préférablement chauffée dans le dispositif de préchauffage 230 à une température dans une plage de 280°C à 450°C, encore plus préférablement dans une plage de 300°C à 400°C, et encore plus préférablement dans une plage de 320°C à 365°C, en particulier afin d'atteindre plus tard une température cible dans le réacteur d'hydroconversion à l'étape (d).

- 20 La température de peau du dispositif de préchauffage, e.g. la température de peau de la coque en acier d'un compartiment ou de tubes d'un four ou d'échangeur(s) de chaleur, peut atteindre de 400°C à 650°C. Le mélange de la charge hydrocarbonée lourde avec l'additif organique à l'étape (a) évite ou réduit l'encrassement qui peut se produire dans le dispositif de préchauffage à ces températures élevées.

- 25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième charge conditionnée est chauffée à une température qui est 100°C inférieure à la température d'hydroconversion dans le réacteur d'hydroconversion hybride, préférablement 50°C inférieure à la température d'hydroconversion. Par exemple, pour une température d'hydroconversion dans la plage de 410°C à 440°C, la charge hydrocarbonée conditionnée peut être chauffée à l'étape (c) à une température dans la plage de 310°C
30 à 340°C.

La pression absolue est comprise 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 chauffage à l'étape (c) provoque avantageusement le fait que la deuxième charge hydrocarbonée conditionnée libère du soufre qui peut se combiner avec le métal de la composition de précurseur de catalyseur.

5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur colloïdal ou moléculaire est formé, ou au moins commence à se former, *in situ* dans la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée à cette étape (c) de chauffage dans le dispositif de préchauffage 230.

Afin de former le catalyseur colloïdal ou moléculaire, du soufre doit être disponible (e.g. en tant qu'H₂S) pour se combiner avec le métal de la composition de précurseur de catalyseur dispersée.

10 **Formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire *in situ* dans la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée**

La formation générale du catalyseur colloïdal ou moléculaire *in situ* dans la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée est décrite en détails ci-dessous, ainsi que les conditions requises pour une telle formation à l'étape (c) et/ou l'étape (d).

15 Dans le cas où la charge hydrocarbonée lourde comprend du soufre en quantité suffisante ou en excès, le catalyseur activé final peut être formé *in situ* par chauffage de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée à une température suffisante pour libérer le soufre de celle-ci.

20 Une source de soufre peut ainsi être de l'H₂S dissous dans la charge hydrocarbonée lourde, ou de l'H₂S contenu dans de l'hydrogène recyclé au réacteur d'hydroconversion à lit hybride pour l'hydroconversion, ou de l'H₂S provenant de molécules organiques soufrées présentes dans la charge ou éventuellement introduites préalablement dans la charge hydrocarbonée lourde (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), une telle injection étant rare et réservée à des charges hydrocarbonées lourdes très atypiques.

25 Ainsi, une source de soufre peut être des composés du soufre dans la charge ou un composé du soufre ajouté à la charge.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la formation du catalyseur dispersé colloïdal ou moléculaire est mise en œuvre à une pression manométrique totale comprise entre 0 MPa et 25 MPa.

30 En raison du mélange complet/intime à l'étape (b), un catalyseur dispersé de manière moléculaire peut se former lors de la réaction avec du soufre pour former le composé de type sulfure métallique. Dans certaines circonstances, une faible agglomération peut se produire, donnant des particules de catalyseur de taille colloïdale. Le fait de réaliser un simple assemblage, en omettant de mélanger

suffisamment, provoque typiquement la formation de grands composés agglomérés de type sulfure métallique qui sont de taille du micron ou plus grande.

Afin de former le catalyseur de type sulfure métallique, la deuxième charge hydrocarbonée conditionnée 105 est préférablement chauffée à une température dans une plage allant de la température ambiante, e.g. 15°C, à 500°C, plus préférablement dans une plage de 200°C à 500°C, encore plus préférablement dans une plage de 250°C à 450°C, et encore plus préférablement dans une plage de 300°C à 435°C.

La température utilisée à l'étape (c) et/ou (d) permet la formation du catalyseur de type sulfure métallique.

10 Le catalyseur colloïdal ou moléculaire peut ainsi être formé, au moins en partie, pendant cette étape de chauffage (c), avant que la deuxième charge hydrocarbonée conditionnée chauffée ne soit introduite dans le réacteur d'hydroconversion à lit hybride à l'étape (d).

Le catalyseur colloïdal ou moléculaire peut également être formé *in situ* dans le réacteur d'hydroconversion à lit hybride lui-même à l'étape (d), en particulier soit totalement, soit en partie
15 dans le cas où il a commencé à se former à l'étape (c).

La concentration en métal du catalyseur, préférablement en molybdène, dans la charge hydrocarbonée conditionnée est préférablement dans une plage de 5 ppm à 500 ppm en poids de la charge hydrocarbonée lourde 101, plus préférablement dans une plage de 10 ppm à 300 ppm en poids, plus préférablement dans une plage de 10 ppm à 175 ppm en poids, encore plus préférablement dans
20 une plage de 10 ppm à 75 ppm en poids, et encore plus préférablement dans une plage de 10 ppm à 50 ppm en poids.

Le métal du catalyseur peut devenir plus concentré alors que des fractions volatiles sont éliminées d'une fraction de résidu non volatile.

Puisque le catalyseur colloïdal ou moléculaire a tendance à être très hydrophile, les particules ou
25 molécules individuelles auront tendance à migrer vers les fragments ou molécules plus hydrophiles dans la charge hydrocarbonée lourde, notamment les asphaltènes. Tandis que la nature hautement polaire du composé de catalyseur provoque ou permet au catalyseur colloïdal ou moléculaire de s'associer avec des molécules d'asphaltènes, c'est l'incompatibilité générale entre le composé de catalyseur hautement polaire et la charge hydrocarbonée lourde hydrophobe qui nécessite le mélange
30 intime ou complet mentionné précédemment de la composition de précurseur de catalyseur soluble dans l'huile dans la charge hydrocarbonée lourde avant la formation du catalyseur colloïdal ou moléculaire.

Préférentiellement, le catalyseur colloïdal ou moléculaire comprend du disulfure de molybdène.

Théoriquement, un cristal nanométrique de disulfure de molybdène possède 7 atomes de molybdène pris en sandwich entre 14 atomes de soufre, et le nombre total d'atomes de molybdène exposés au niveau du bord, ainsi disponibles pour une activité catalytique, est plus grand que dans un cristal de la
5 taille du micron de disulfure de molybdène. En termes pratiques, la formation de petites particules de catalyseur comme dans la présente invention, c'est-à-dire un catalyseur colloïdal ou moléculaire, dotées d'une dispersion améliorée, se traduit par plus de particules de catalyseur et des sites de catalyseur distribués plus uniformément dans toute la charge hydrocarbonée. De plus, on estime que les particules de disulfure de molybdène de taille nanométrique ou plus petite s'associent intimement
10 avec des molécules d'asphaltènes.

Étape (d) : hydroconversion de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée chauffée

La deuxième charge conditionnée chauffée 106 est ensuite introduite, éventuellement pressurisée par une pompe, notamment si elle n'a pas déjà été pressurisée avant l'étape (c), dans au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 240 conjointement avec de l'hydrogène 201, et est opérée dans des
15 conditions d'hydroconversion pour produire une matière valorisée 107.

Comme mentionné précédemment, le catalyseur colloïdal ou moléculaire peut se former *in situ* dans le réacteur d'hydroconversion à lit hybride lui-même à l'étape (d), s'il n'est pas totalement formé ou pas formé du tout à l'étape (c).

Lorsque le catalyseur colloïdal ou moléculaire est formé *in situ* dans la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée à l'étape (c), la deuxième charge conditionnée chauffée 106 contient déjà le catalyseur colloïdal ou moléculaire, en partie ou en totalité, lorsqu'elle est introduite dans l'au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 240.
20

Le réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 240 comprend une phase solide qui comporte un catalyseur supporté poreux sous la forme d'un lit expansé, une phase hydrocarbonée liquide
25 comprenant ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée chauffée 106 contenant le catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans celle-ci, et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène.

Le réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 240 est un réacteur d'hydroconversion à lit bouillonnant comprenant le catalyseur moléculaire ou colloïdal entraîné hors du réacteur avec les effluents (charge valorisée), en plus d'un catalyseur supporté poreux, sous la forme d'un lit expansé, maintenu dans le
30 réacteur à lit bouillonnant.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le fonctionnement du réacteur d'hydroconversion à lit hybride est basé sur celui d'un réacteur à lit bouillonnant comme utilisé pour le procédé H-Oil™, tel que décrit, par exemple, dans les brevets US4521295 ou US4495060 ou US4457831 ou US4354852 ou dans l'article Aiche, Mars 19-23, 1995, Houston, Texas, article numéro 46d, "Second generation ebullated bed technology". Selon cette mise en œuvre, le réacteur à lit bouillonnant peut comprendre une pompe de recirculation qui rend possible le fait de maintenir le catalyseur solide supporté poreux en un lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie d'une fraction liquide soutirée au niveau de la partie supérieure du réacteur et réinjectée au niveau de la partie inférieure du réacteur.

Le réacteur à lit hybride comporte préféablement un orifice d'entrée situé au niveau ou à proximité de la partie inférieure du réacteur à lit hybride par lequel la deuxième charge conditionnée chauffée 106 est introduite conjointement avec l'hydrogène 201, et un orifice de sortie au niveau ou à proximité de la partie supérieure du réacteur par lequel la matière valorisée 107 est soutirée. Le réacteur à lit hybride comporte en outre une zone de catalyseur expansé comprenant le catalyseur supporté poreux. Le réacteur à lit hybride 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. Le catalyseur colloïdal ou moléculaire est dispersé dans toute la charge dans le réacteur à lit hybride, y compris à la fois dans la zone de catalyseur expansé et dans les zones exemptes de catalyseur supporté, et donc disponible pour stimuler des réactions de valorisation dans ce qui constitue des zones exemptes de catalyseur dans des réacteurs à lit bouillonnant conventionnels. La charge dans le réacteur à lit hybride 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 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 deuxième charge conditionnée chauffée 106 fraîche et de l'hydrogène gazeux 201 supplémentaire.

Comme il est connu, et décrit par exemple dans le brevet FR3033797, lorsqu'il est usé, le catalyseur d'hydroconversion supporté poreux peut être partiellement remplacé par du catalyseur frais, en soutirant le catalyseur usé préféablement au niveau de la partie inférieure du réacteur, et en introduisant du catalyseur frais soit au niveau de la partie supérieure, soit au niveau de la partie inférieure du réacteur. Ce remplacement de catalyseur usé est préféablement réalisé à des intervalles de temps réguliers, et préféablement par bouffées ou virtuellement de manière continue. Ces soutirages/remplacements sont réalisés en utilisant des dispositifs qui rendent avantageusement possible le fonctionnement en continu de cette étape d'hydroconversion. Par exemple, des ouvertures

de tubes d'entrée et de sortie dans la zone de catalyseur expansé peuvent être utilisées pour introduire/soutirer respectivement le catalyseur supporté frais et usé.

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.

Le catalyseur supporté poreux d'hydroconversion utilisé dans l'étape d'hydroconversion (d) peut contenir un ou plusieurs éléments des Groupes 4 à 12 du Tableau Périodique des Éléments, qui sont déposés sur un support. Le support du catalyseur supporté poreux peut avantageusement être un support amorphe, tel que de la silice, de l'alumine, de la silice/alumine, du dioxyde de titane ou des combinaisons de ces structures, et très préférablement de l'alumine.

Le catalyseur peut contenir au moins un métal du Groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, préférablement le nickel, ledit élément du Groupe VIII étant préférablement utilisé en combinaison avec au moins un métal du Groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène ; préférablement, le métal du Groupe VIB est le molybdène.

Dans la présente description, les groupes d'éléments chimiques peuvent être donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, publié par CRC Press, Éditeur en Chef D.R. Lide, 81^e édition, 2000-2001). Par exemple, le Groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification UICPA.

Avantageusement, le catalyseur supporté poreux d'hydroconversion utilisé dans l'étape d'hydroconversion (d) comprend un support d'alumine et au moins un métal du Groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, préférablement le nickel, et au moins un métal du Groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, préférablement le molybdène. Préférablement, le catalyseur supporté poreux d'hydroconversion comprend du nickel en tant qu'élément du Groupe VIII et du molybdène en tant qu'élément du Groupe VIB.

La teneur en métal du groupe non noble VIII, en particulier de nickel, est avantageusement comprise entre 0,5 % et 10 % en poids, exprimée en poids d'oxyde métallique (en particulier NiO), et préférablement entre 1 % et 6 % en poids, et la teneur en métal du groupe VIB, en particulier de

molybdène, est avantageusement comprise entre 1 % et 30 % en poids, exprimée en poids d'oxyde métallique (en particulier de trioxyde de molybdène MoO_3), et préférablement entre 4 % et 20 % en poids. Les teneurs des métaux sont exprimées en pourcentage en poids d'oxyde métallique par rapport au poids du catalyseur supporté poreux.

- 5 Ce catalyseur supporté poreux 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.

- 10 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 supportés poreux sont bien connus de l'homme de l'art.

- 15

Dans l'étape d'hydroconversion (d), ladite deuxième charge conditionnée chauffée 106 est généralement convertie dans des conditions conventionnelles pour l'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde.

- 20 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'hydroconversion (d) est mise en œuvre sous une pression absolue comprise entre 2 et 38 MPa, préférablement entre 5 et 25 MPa et préférablement entre 6 et 20 MPa, et à une température comprise entre 300°C et 550°C, préférablement entre 350°C et 500°C, 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.

- 25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la vitesse volumique horaire (VVH), ou liquid hourly space velocity (LHSV) en anglais, de la charge par rapport au volume de chaque réacteur hybride est comprise entre 0,05 h^{-1} et 10 h^{-1} , préférablement entre 0,10 h^{-1} et 2 h^{-1} et préférablement entre 0,10 h^{-1} et 1 h^{-1} . Selon un autre mode de réalisation, la VVH est comprise 0,05 h^{-1} et 0,09 h^{-1} . La VVH est définie comme le débit volumétrique d'alimentation liquide à température ambiante et pression atmosphérique (typiquement 15°C et 0,101325 MPa) par volume de réacteur.

- 30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la quantité d'hydrogène mélangée avec la charge hydrocarbonée lourde 106 est préférablement comprise entre 50 et 5 000 mètres cubes normaux (Nm^3) par mètre cube (m^3) de charge hydrocarbonée lourde liquide, telle qu'entre 100 et 3 000 Nm^3/m^3 et préférablement entre 200 et 2 000 Nm^3/m^3 .

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'hydroconversion (d) est mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs d'hydroconversion à lit hybride, qui peuvent être en série et/ou en parallèle.

Étape (e) : traitement ultérieur de la matière valorisée de l'étape d'hydroconversion (d)

La matière valorisée 107 peut être traitée plus avant.

- 5 Des exemples d'un tel traitement ultérieur comprennent, sans limitation, au moins l'un des traitements suivants : une séparation de fractions hydrocarbonées de la matière valorisée, une hydroconversion plus profonde dans un ou plusieurs réacteurs à lit hybride bouillonnant-entraîné ou réacteurs à lit bouillonnant supplémentaires pour produire une matière davantage valorisée, un fractionnement en fractions hydrocarbonées de la matière davantage valorisée, un désasphaltage d'au
- 10 moins une partie de la matière valorisée 107 ou d'une fraction liquide lourde résultant d'un fractionnement de la matière valorisée ou d'une matière davantage valorisée, une purification dans un lit de garde de la matière valorisée ou davantage valorisée pour éliminer au moins une partie du catalyseur colloïdal ou moléculaire et des impuretés métalliques.

- Les diverses fractions hydrocarbonées qui peuvent être produites à partir de la matière valorisée 107
- 15 peuvent être envoyées à différents procédés dans la raffinerie, et des détails de ces post-traitements ne sont pas décrits ici puisque qu'ils sont généralement connus de l'homme de l'art et compliqueront la description inutilement. Par exemple, des fractions gazeuses, du naphta, des distillats moyens, du VGO, de la DAO 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
- 20 résidus (des résidus atmosphériques ou sous vide) peuvent également être post-traités, ou utilisés pour d'autres applications comme la gazéification, la production de bitume etc. Les fractions lourdes, y compris les résidus, peuvent également être recyclé(e)s dans le procédé d'hydroconversion, par exemple dans le réacteur à lit hybride.

- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, comme illustré dans la figure 2, le procédé comprend en
- 25 outre :

- une deuxième étape d'hydroconversion dans un deuxième réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 260 en la présence d'hydrogène 204 d'au moins une partie de, ou de toute, la matière valorisée résultant de l'étape d'hydroconversion (d) ou optionnellement d'une fraction lourde liquide 203 qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C résultant d'une
- 30 étape de séparation optionnelle séparant une partie de, ou toute, la matière valorisée résultant de l'étape d'hydroconversion (d), ledit réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 260 comprenant un deuxième catalyseur supporté poreux et opérant dans des conditions d'hydroconversion pour produire un effluent liquide hydroconverti 205 doté d'une fraction de résidu lourd réduite, d'un résidu

de carbone Conradson réduit, et éventuellement d'une quantité réduite de soufre et/ou d'azote, et/ou de métaux ;

- une étape de fractionnement d'une partie de, ou de tout, ledit effluent liquide hydroconverti 205 dans une section de fractionnement 270 pour produire au moins une fraction lourde 207 qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C, ladite fraction lourde

contenant une fraction résiduelle qui bout à une température supérieure ou égale à 540°C ;

- une étape optionnelle de désasphaltage d'une partie de, ou de toute, ladite fraction lourde 207 dans un désasphalteur 280 avec au moins un solvant hydrocarboné pour produire une huile désasphaltée DAO 208 et un asphalte résiduel 209.

Ladite deuxième étape d'hydroconversion est réalisée d'une manière similaire à celle qui a été décrite pour l'étape d'hydroconversion (d), et sa description n'est par conséquent pas répétée ici. Ceci s'applique notamment aux conditions d'opération, aux équipements utilisés, aux catalyseurs supportés poreux d'hydroconversion utilisés, à l'exception des spécifications mentionnées ci-dessous.

Comme pour l'étape d'hydroconversion (d), la deuxième étape d'hydroconversion est réalisée dans un deuxième réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 260 similaire au réacteur à lit hybride 240.

Dans cette étape d'hydroconversion supplémentaire, 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 300°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 et 5 000 Nm³/m³ de charge liquide, préférablement entre 100 et 3 000 Nm³/m³, et encore plus préférablement entre 200 et 2 000 Nm³/m³. Les autres paramètres de pression et de VVH sont dans des plages identiques à celles décrites pour l'étape hydroconversion (d).

Le catalyseur supporté poreux d'hydroconversion utilisé dans le deuxième réacteur à lit hybride 260 peut être le même que celui utilisé dans le réacteur à lit hybride 240, ou peut également être un autre catalyseur supporté poreux également approprié pour l'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes, tel que défini pour le catalyseur supporté utilisé dans l'étape hydroconversion (d).

L'étape de séparation optionnelle, séparant une partie de, ou toute, la matière valorisée 107 pour produire au moins deux fractions comprenant la fraction liquide lourde 203 qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C, est mise en œuvre dans une section de séparation 250.

La ou les autres fractions 202 sont une ou des fractions légère(s) et intermédiaire(s). La fraction légère ainsi séparée contient principalement des gaz (H₂, H₂S, NH₃, et C₁-C₄), du naphta (fraction qui bout à

une température inférieure à 150°C), du kérosène (fraction 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 fraction légère peut ensuite être envoyée au moins partiellement à unité de fractionnement (non représentée dans la figure 2) où les gaz légers sont extraits de ladite fraction 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 dans l'étape d'hydroconversion (d). L'hydrogène gazeux récupéré peut également être utilisé dans d'autres installations de la raffinerie.

La section de séparation 250 comprend tout moyen de séparation connu d'un homme de l'art. Elle peut comprendre un ou plusieurs ballons de détente agencés en série, et/ou une ou plusieurs colonnes de stripping 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 ».

L'étape de fractionnement séparant une partie de, ou tout, l'effluent liquide hydroconverti de la deuxième étape d'hydroconversion pour produire au moins deux fractions comprenant l'au moins une fraction liquide lourde 207 qui bout de manière prédominante à une température supérieure à 350°C, préférablement supérieure à 500°C et préférablement supérieure à 540°C, est mise en œuvre dans la section de fractionnement 270 comprenant tout moyen de séparation connu d'un homme de l'art. La ou les autres fractions 206 sont une ou des fractions légère(s) et intermédiaire(s).

La fraction liquide lourde 207 contient une fraction qui bout à une température supérieure à 540°C, appelée résidu sous vide (qui est la fraction non convertie). Elle peut contenir une partie de la fraction de diesel qui bout entre 250°C et 375°C et une fraction qui bout entre 375°C et 540°C, appelée distillat sous vide.

La section de fractionnement 270 peut comprendre un ou plusieurs ballons de détente agencés en série, et/ou une ou plusieurs colonnes de stripping 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 ensemble de plusieurs ballons de détente en série et de colonnes de distillation atmosphérique et sous vide.

Lorsque l'on souhaite recycler une partie de la fraction de résidus lourds (e.g. une partie de la fraction liquide lourde 207 et/ou une partie de l'asphalte résiduel 209, ou une partie de la DAO 208) dans le système d'hydroconversion (e.g. dans le réacteur à lit hybride 240 ou en amont), il peut être avantageux de laisser le catalyseur colloïdal ou moléculaire dans les résidus, et/ou la fraction d'asphalte résiduelle. 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.

La présente invention concerne également un système de lit bouillonnant-entraîné 200 configuré pour hydroconvertir la charge hydrocarbonée lourde 101 comme détaillé ci-dessus. Les références numériques mentionnées ci-dessous concernent la figure 2, qui illustre schématiquement un exemple d'un système d'hydroconversion en lit hybride selon l'invention. Ledit système 200 comprend :

- 5 - le premier mélangeur conditionneur 210 configuré pour préparer une première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 en mélangeant ladite charge hydrocarbonée lourde 101 avec un composé chimique organique 102 comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide ;
- un deuxième mélangeur conditionneur 220 configuré pour préparer une deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée 105 en mélangeant une composition de précurseur de catalyseur 104 avec ladite première charge hydrocarbonée lourde conditionnée 103 ;
- 10 - au moins un dispositif de préchauffage 230 configuré pour chauffer la deuxième charge conditionnée 105 ;
- l'au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 240 configuré pour comprendre :
 - 15 -- un lit de catalyseur expansé comprenant une phase solide qui comporte un catalyseur supporté poreux en tant qu'une phase solide,
 - une phase hydrocarbonée liquide comprenant ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée chauffée 106 contenant le catalyseur colloïdal ou moléculaire dispersé dans celle-ci ;
 - et une phase gazeuse comprenant de l'hydrogène.
- 20 Ledit au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 240 est configuré pour opérer en la présence d'hydrogène et dans des conditions d'hydroconversion afin de causer un craquage thermique d'hydrocarbures dans ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée pour fournir une matière valorisée 107.

Ledit au moins un dispositif de préchauffage 230 et/ou ledit au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné 240 sont également configurés pour former le catalyseur colloïdal ou moléculaire dans ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée.

Des détails concernant chaque appareil/dispositif/section utilisé(e) dans le système en lit bouillonnant-entraîné ont déjà été mentionnés ci-dessus en rapport avec le procédé et ne sont pas répétés.

Exemple

- 30 L'exemple suivant illustre, sans limiter la portée de l'invention, certaines des performances du procédé et du système selon l'invention, en particulier l'encrassement réduit des installations, par comparaison avec un procédé et un système selon l'art antérieur.

- L'exemple est basé sur un essai utilisant un dispositif analytique, appelé Alcor Hot Liquid Process Simulator, ou HLPS, simulant l'effet d'encrassement de résidus atmosphériques (AR) dans des échangeurs de chaleur. L'AR est pompé à travers un tube chauffant (échangeur de chaleur à tube-dans-coque à écoulement laminaire) dans des conditions contrôlées et des dépôts d'encrassement
- 5 sont formés sur le tube chauffant. La température de l'AR qui sort de l'échangeur de chaleur est liée à l'effet des dépôts sur l'efficacité de l'échangeur de chaleur. La diminution de la température de sortie de liquide d'AR depuis sa valeur maximale initiale est appelée Delta T et est corrélée à la quantité de dépôts. Plus la diminution de Delta T est grande, plus la quantité d'encrassement et de dépôts est élevée.
- 10 L'essai HLPS peut être utilisé pour évaluer la tendance à l'encrassement de différents AR en comparant la pente décroissante de la température de sortie de liquide d'AR obtenue dans des conditions d'essai identiques. L'efficacité d'un additif organique peut également être déterminée en comparant les résultats d'essais d'un échantillon pur (sans un additif organique) à l'échantillon mélangé avec l'additif organique.
- 15 Trois échantillons sont testés : l'échantillon 1 est un mélange d'une charge hydrocarbonée lourde et d'un catalyseur moléculaire ou colloïdal selon l'art antérieur, et les échantillons 2 et 3 sont des mélanges selon l'invention d'une charge hydrocarbonée lourde avec un additif organique, en plus du même catalyseur moléculaire ou colloïdal.

La charge hydrocarbonée lourde (« Charge ») est un résidu atmosphérique (AR) dont la composition principale et les propriétés sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	Méthode normalisée	Unité	Charge	VGO (diluant de CPC)
Densité	NF EN ISO 12185		0,959	0,8677
IBP à 350°C	ASTM D1160	% en poids	21	2,7
350 à 540°C	ASTM D1160	% en poids	35	95,5
540°C+	ASTM D1160	% en poids	44	1,8
C	ASTM D5291	% en poids	84,5	86,5
H	ASTM D5291	% en poids	11,4	13,71
N	ASTM D5291	% en poids	0,3	0,0037
S	NF ISO 8754	% en poids	3,81	0,074
Ni	ASTM D7260	ppm en poids	25	< 2
V	ASTM D7260	ppm en poids	78	< 2
K	ASTM D7260	ppm en poids	2	< 1
Na	ASTM D7260	ppm en poids	196	< 1
Ca	ASTM D7260	ppm en poids	< 1	< 1
P	ASTM D7260	ppm en poids	< 5	< 5
Si	ASTM D7260	ppm en poids	< 1	< 1
Fe	ASTM D7260	ppm en poids	3	6
Ti	ASTM D7260	ppm en poids	79	< 1
Asphaltènes en C ₅	UOP99 - 07	% en poids	10,6	0,2
Asphaltènes en C ₇	NF T60-115	% en poids	4,7	0,05
Carbone Conradson	NF EN ISO 10370	% en poids	11,3	0,2

Échantillon 1 : l'échantillon 1 est un mélange de la Charge (AR) et d'une composition de précurseur de catalyseur (CPC) qui est du 2-éthylhexanoate de molybdène, le 2-éthylhexanoate de molybdène étant dilué dans un gasoil sous vide (VGO) pour former une solution de CPC.

La composition du VGO est donnée dans le tableau 1 ci-dessus.

La solution de CPC est obtenue en mélangeant le 2-éthylhexanoate de molybdène avec le VGO, à une température de 70°C pendant une période de temps de 30 minutes. La teneur en molybdène dans la solution de CPC contenant du VGO est de 3 500 ppm en poids.

La solution de CPC est ensuite mélangée avec la Charge (AR) à une température de 70°C et pendant une période de temps de 30 minutes.

La teneur en Mo dans l'échantillon 1 est de 315 ppm en poids (voir tableau 2 ci-dessous).

Échantillon 2 : l'échantillon 2 est un mélange de la Charge (AR) avec la même solution de CPC (2-éthylhexanoate de molybdène dilué avec le VGO) comme dans l'échantillon 1, et avec un additif organique qui est l'acide 2-éthylhexanoïque (2EHA). Le numéro CAS du 2EHA est 149-57-5.

La Charge est d'abord mélangée avec l'additif organique 2EHA, pendant une période de temps de 30 min, et à une température de 70°C, pour former une première charge conditionnée.

Ensuite, la première charge conditionnée est mélangée avec la solution de CPC, obtenue comme détaillée pour l'échantillon 1, à une température de 70°C et pendant une période de temps de 30 minutes, pour former une deuxième charge conditionnée qui est l'échantillon 2.

La teneur en Mo dans l'échantillon 2 est de 315 ppm en poids (voir tableau 2 ci-dessous).

10 La concentration de l'additif organique 2EHA est de 5 827 ppm en poids (voir tableau 2 ci-dessous).

Le rapport molaire de 2EHA/Mo = 12,3.

Échantillon 3 : l'échantillon 3 est un mélange de la Charge (AR) avec la même solution de CPC (2-éthylhexanoate de molybdène dilué avec le VGO) comme dans les échantillons 1 et 2, et avec un additif organique qui est l'octanoate d'éthyle (EO). Le numéro CAS du EO est 106-32-1.

15 La Charge est d'abord mélangée avec l'additif organique EO, pendant une période de temps de 30 min, et à une température de 70°C, pour former une première charge conditionnée.

Ensuite, la première charge conditionnée est mélangée avec la solution de CPC, obtenue comme détaillée pour l'échantillon 1, à une température de 70°C et pendant une période de temps de 30 minutes, pour former une deuxième charge conditionnée qui est l'échantillon 3.

20 La teneur en Mo dans l'échantillon 3 est de 315 ppm en poids (voir tableau 2 ci-dessous).

La concentration de l'additif organique EO dans l'échantillon 3 est égale à 7 340 ppm en poids (voir tableau 2 ci-dessous).

Le rapport molaire de EO/Mo = 13,0.

Tableau 2

	Échantillon 1 : Charge + CPC dans VGO	Échantillon 2 : [Charge + 2EHA] CPC dans VGO	Échantillon 3 : [Charge + EO] + CPC dans VGO
Mo (ppm en poids)	315	315	315
Additif organique de type acide 2EHA (ppm en poids)	-	5 827	-
Additif organique de type ester EO (ppm en poids)	-	-	7 340

La teneur en Mo dans les échantillons a été déterminée selon la norme ASTM D7260. La teneur en additif organique de type acide et ester a été déterminée par pesée.

Les conditions d'essai HLPS sont données dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Mode d'essai	Passage unique
Température de la charge (°C)	90
Débit (mL/min)	1
Température d'huile entrante (°C)	100
Température de tube (°C)	450
Matériau de tube	Acier 1018
Pression Manométrique (MPa)	3,4

- 5 Les résultats de l'essai pour les différents échantillons (S_1 pour l'échantillon 1, S_2 pour l'échantillon 2, S_3 pour l'échantillon 3) sont montrés dans le graphique de la figure 3. L'axe X représente le temps en heures, et l'axe Y représente la différence de température ΔT entre la température du mélange d'huile (échantillon) sortant du tube à un temps t $[T_{\text{Huile Sortie}}]_t$ et la température maximale du mélange d'huile (échantillon) sortant du tube $[T_{\text{Huile Sortie}}]_{\text{Max}}$: $\Delta T = [T_{\text{Huile Sortie}}]_t - [T_{\text{Huile Sortie}}]_{\text{Max}}$.
- 10 Les résultats montrent que l'échantillon 1 possède une forte tendance à l'encrassement puisque son Delta T baisse rapidement. Les échantillons 2 et 3 qui contiennent un additif organique, e.g. le 2EHA ou le EO, selon l'invention ont un Delta T plus bas que l'échantillon 1, montrant que le comportement d'encrassement est significativement réduit sous l'action dudit additif organique.

Revendications

1. Procédé pour l'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde (101) contenant une fraction d'au moins 50 % en poids possédant un point d'ébullition d'au moins 300°C, et contenant des métaux et des asphaltènes, comprenant les étapes suivantes :
 - 5 (a) préparation d'une première charge hydrocarbonée lourde conditionnée (103) en mélangeant ladite charge hydrocarbonée lourde (101) avec un composé chimique organique (102) comprenant au moins une fonction acide carboxylique et/ou au moins une fonction ester et/ou une fonction anhydride d'acide ;
 - (b) préparation d'une deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée (105) en mélangeant une
10 composition de précurseur de catalyseur (104) avec la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée (103) de l'étape (a) de telle manière qu'un catalyseur colloïdal ou moléculaire soit formé lorsqu'elle réagit avec du soufre ;
 - (c) chauffage de la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée de l'étape (b) dans au moins un dispositif de préchauffage ;
 - 15 (d) introduction de ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée chauffée (106) de l'étape (c) dans au moins un réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprenant un catalyseur supporté poreux d'hydroconversion, et l'opération du réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné en la présence d'hydrogène et dans des conditions d'hydroconversion pour produire une matière valorisée (107), et
 - 20 le catalyseur colloïdal ou moléculaire étant formé *in situ* dans la deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée à l'étape (c) et/ou à l'étape (d).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (a) comprend le mélange dudit composé chimique organique (102) et de ladite charge hydrocarbonée lourde (101) dans une cuve dédiée d'un dispositif de mélange actif.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (a) comprend l'injection dudit composé chimique organique (102) dans une conduite acheminant ladite charge hydrocarbonée lourde (101) vers le réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (a) est mise en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et 300°C, préférablement entre
30 70°C et 200°C, et le temps de séjour du composé chimique organique avec ladite charge hydrocarbonée lourde avant l'étape (b) est compris entre 1 seconde et 10 heures.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé chimique organique (102) est choisi dans le groupe constitué par 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,
- 5 l'anhydride hexanoïque, l'anhydride caprylique, et leurs mélanges.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le composé chimique organique (102) comprend de l'acide 2-éthylhexanoïque, et est préférablement l'acide 2-éthylhexanoïque.
7. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le composé chimique organique (102) comprend de l'octanoate d'éthyle ou du 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, et est préférablement l'octanoate d'éthyle ou le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle.
- 10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de précurseur de catalyseur (104) comprend un composé ou complexe organo-métallique ou bimétallique soluble dans l'huile, préférablement un composé ou complexe organo-métallique soluble dans l'huile choisi dans le groupe constitué par le 2-éthylhexanoate de molybdène, le naphtanate de molybdène,
- 15 le naphtanate de vanadium, l'octoate de vanadium, le molybdène hexacarbonyle, le vanadium hexacarbonyle, et le fer pentacarbonyle, et est préférablement le 2-éthylhexanoate de molybdène.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire entre ledit composé chimique organique (102) ajouté à l'étape a) et le métal/les métaux actif(s), préférablement le molybdène, de la composition de précurseur de catalyseur (104) ajoutée à l'étape
- 20 (b), dans ladite deuxième charge hydrocarbonée lourde conditionnée est compris entre 0,1 : 1 et 20 : 1.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur colloïdal ou moléculaire comprend du disulfure de molybdène.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (b) comprend : (b1) le pré-mélange de la composition de précurseur de catalyseur avec un diluant d'huile d'hydrocarbure à une température inférieure à une température à laquelle une partie substantielle de la composition de précurseur de catalyseur commence à se décomposer thermiquement pour former un mélange de précurseur dilué ; et (b2) le mélange dudit mélange de précurseur dilué avec la première charge hydrocarbonée lourde conditionnée.
- 25 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape (b1) est mise en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et 300°C et pendant une période de temps de 1 seconde à 30 minutes, et l'étape (b2) est mise en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et 300°C et pendant une période de temps de 1 seconde à 30 minutes.
- 30

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (c) comprend un chauffage à une température comprise entre 280°C et 450°C, plus préférablement entre 300°C et 400°C, et plus préférablement entre 320°C et 365°C.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge hydrocarbonée lourde (101) comprend au moins l'une des charges suivantes : un pétrole brut, du bitume de sables bitumineux, des fonds de colonnes de distillation atmosphérique, des fonds de colonnes de distillation sous vide, des résidus, des fonds de viscoréducteur, du goudron de charbon, une huile lourde provenant de schistes bitumineux, du charbon liquéfié, des bio-huiles lourdes, et des huiles lourdes comprenant des déchets de plastique et/ou une huile de pyrolyse de plastique.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge hydrocarbonée lourde (101) possède du soufre à une teneur supérieure à 0,5 % en poids, un résidu de carbone Conradson d'au moins 0,5 % en poids, des asphaltènes en C₇ à une teneur supérieure à 1 % en poids, des métaux de transition et/ou de post-transition et/ou métalloïdes à une teneur supérieure à 2 ppm en poids, et des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux à une teneur supérieure à 2 ppm en poids.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite étape d'hydroconversion (d) est mise en œuvre sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, à une température comprise entre 300°C et 550°C, à une vitesse volumique horaire VVH par rapport au volume de chaque réacteur hybride comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et sous une quantité d'hydrogène mélangé avec la charge entrant dans le réacteur à lit hybride comprise entre 50 et 5 000 mètres cubes normaux (Nm³) par mètre cube (m³) de charge.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la concentration en métal du catalyseur, préférablement en molybdène, dans la deuxième charge hydrocarbonée conditionnée (105), est dans une plage de 5 ppm à 500 ppm en poids de la charge hydrocarbonée lourde.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape (e) de traitement ultérieur de la matière valorisée, ladite étape (e) comprenant :
- une deuxième étape d'hydroconversion dans un deuxième réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné (260) d'au moins une partie de, ou de toute, la matière valorisée résultant de l'étape d'hydroconversion (d) ou optionnellement d'une fraction lourde liquide qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C résultant d'une étape de séparation optionnelle séparant une partie de, ou toute, la matière valorisée résultant de l'étape hydroconversion (d), ledit deuxième réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné (260) comprenant un deuxième

catalyseur supporté poreux et opérant en la présence d'hydrogène (204) et dans des conditions d'hydroconversion pour produire un effluent liquide hydroconverti (205) doté d'un résidu de carbone Conradson réduit, et éventuellement d'une quantité réduite de soufre, et/ou d'azote, et/ou de métaux,

- 5 - une étape de fractionnement d'une partie dudit effluent liquide hydroconverti (205), ou de tout l'effluent liquide hydroconverti (205), dans une section de fractionnement (270) pour produire au moins une fraction lourde (207) qui bout de manière prédominante à une température supérieure ou égale à 350°C, ladite fraction lourde contenant une fraction résiduelle qui bout à une température supérieure ou égale à 540°C ;

- 10 - une étape optionnelle de désasphaltage, dans un désasphalteur (280), d'une partie de ladite fraction lourde (207), ou de toute la fraction lourde (207), avec au moins un solvant hydrocarboné pour produire une huile désasphaltée DAO et un asphalte résiduel ; et

ladite étape d'hydroconversion (d) et ladite deuxième étape d'hydroconversion étant mises en œuvre sous une pression absolue comprise entre 2 MPa et 38 MPa, à une température comprise entre 300°C

- 15 et 550°C, à une vitesse volumique horaire VVH par rapport au volume de chaque réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹ et sous une quantité d'hydrogène mélangé avec la charge entrant dans chaque réacteur à lit hybride bouillonnant-entraîné comprise entre 50 et 5 000 mètres cubes normaux (Nm³) par mètre cube (m³) de charge.