

PROCEDE DE TRAITEMENT D'HUILES DE PYROLYSE DE PLASTIQUES EN VUE DE LEUR VALORISATION DANS UNE UNITE DE VAPOCRAQUAGE

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques afin d'obtenir un effluent hydrocarboné dont la composition est compatible avec une charge alimentant une unité de vapocraquage. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge issue de la pyrolyse des déchets plastiques, afin d'éliminer au moins en partie des impuretés, notamment les oléfines (mono-, di- oléfines), les métaux, en particulier le silicium, et les halogènes, en particulier le chlore, que ladite charge peut contenir en quantités relativement importantes, et de manière à hydrogéner la charge pour pouvoir la valoriser dans une unité de vapocraquage avec des rendements accrue en oléfines légères.

TECHNIQUE ANTERIEURE

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

Une autre voie de valorisation des huiles de pyrolyse de plastiques pourrait être l'utilisation de ces huiles de pyrolyse de plastiques en tant que charge d'une unité de vapocraquage afin de (re)créer des oléfines, ces dernières étant des monomères constitutifs de certains polymères. Cependant, les déchets plastiques sont généralement des mélanges de plusieurs polymères, par exemple des mélanges de polyéthylène, de polypropylène, de polyéthylène téréphtalate, de polychlorure de vinyle, de polystyrène. De plus, en fonction des usages, les plastiques peuvent contenir, en plus des polymères, d'autres composés, comme des plastifiants, des pigments, des colorants ou encore des résidus de catalyseurs de polymérisation. Les déchets plastiques peuvent en outre contenir, de manière minoritaire, de la biomasse provenant par exemple des ordures ménagères. Il en résulte que les huiles issues de la pyrolyse des déchets plastiques comprennent beaucoup d'impuretés, en particulier des dioléfinés, des métaux, notamment le silicium, ou encore des composés halogénés, notamment des composés à base de chlore, des hétéroéléments comme du soufre, de l'oxygène et de l'azote, des insolubles, à des teneurs souvent élevées et incompatibles avec les unités de vapocraquage ou les unités situées en aval des unités de vapocraquage, notamment les procédés de polymérisation et les procédés d'hydrogénation

sélective. Ces impuretés peuvent générer des problèmes d'opérabilité et notamment des problèmes de corrosion, de cokage ou de désactivation catalytique, ou encore des problèmes d'incompatibilité dans les usages des polymères cibles. La présence de dioléfines peut également conduire à des problèmes d'instabilité de l'huile de pyrolyse se caractérisant par la formation de gommages. Ce phénomène est généralement limité par un stockage approprié de la charge. Les gommages et les insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse peuvent générer des problèmes de colmatage dans les procédés.

De plus, lors de l'étape de vapocraquage, les rendements en oléfines légères recherchées pour la pétrochimie, notamment l'éthylène et le propylène, dépendent fortement de la qualité des charges envoyées au vapocraquage. Le BMCI (Bureau of Mines Correlation Index) est souvent utilisé pour caractériser les coupes hydrocarbonées. Globalement, les rendements en oléfines légères augmentent quand la teneur en paraffines augmente et/ou quand le BMCI diminue. A l'inverse, les rendements en composés lourds non recherchés et/ou en coke augmentent quand le BMCI augmente.

Le document WO 2018/055555 propose un procédé de recyclage des déchets plastiques global et très général, allant de l'étape même de pyrolyse des déchets plastiques jusqu'à l'étape de vapocraquage. Le procédé de la demande WO 2018/055555 comprend, entre autres, une étape d'hydrotraitement de la phase liquide issue directement de la pyrolyse, de préférence dans des conditions assez poussées notamment en terme de température, par exemple à une température comprise entre 260 et 300°C, une étape de séparation de l'effluent d'hydrotraitement puis une étape d'hydrodélakylation de l'effluent lourd séparé à une température de préférence élevée, par exemple comprise entre 260 et 400°C.

La présente invention vise à pallier ces inconvénients et participer au recyclage des plastiques, en proposant un procédé de traitement d'une huile issue de la pyrolyse de plastiques pour la purifier et l'hydrotraiter afin d'obtenir un effluent hydrocarboné à teneur réduite en impuretés, dont la composition est compatible avec une charge alimentant une unité de vapocraquage, conduit à des rendements améliorés en oléfines légères lors de l'étape de vapocraquage, tout en réduisant en particulier les risques de bouchage lors d'étapes de traitement d'huiles de pyrolyse des plastiques, comme celles décrites dans l'art antérieur, et la formation de coke en quantités importantes et/ou les risques de corrosion rencontrés lors d'étape de vapocraquage des huiles de pyrolyse des plastiques.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, comprenant au moins les étapes suivantes :

- 5 a) une étape d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle alimentée par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température entre 100 et 250°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 1,0 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrogéné;
- 10 b) une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, comprenant un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, disposés en série et comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au niveau du premier lit catalytique par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène et mise en œuvre à une température entre 250 et 430°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent d'hydrotraitement ;
- 15 c) une étape de séparation, alimentée par l'effluent d'hydrotraitement issu de l'étape b) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température entre 50 et 370°C, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

L'avantage du procédé de l'invention est de proposer un enchainement précis d'opérations qui permet de débarrasser une huile issue de la pyrolyse de déchets plastiques d'au moins une partie de ses impuretés, de l'hydrogéner pour la rendre en particulier compatible à un traitement dans une unité de vapocraquage afin de pouvoir recréer des oléfines légères avec des rendements accrus qui pourront servir de monomères dans la fabrication de polymères. L'invention permet également de prévenir des risques de bouchage et/ou de corrosion de l'unité de traitement dans laquelle le procédé de l'invention est mis en œuvre, les risques étant exacerbés par la présence, souvent en quantités importantes, de dioléfines, de métaux et de composés halogénés dans l'huile de pyrolyse de plastiques.

Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir un effluent issu d'une huile de pyrolyse de plastiques débarrassé au moins en partie des impuretés de l'huile de pyrolyse de plastiques de départ, limitant ainsi les problèmes d'opérabilité, comme les problèmes de corrosion, de cokage ou de désactivation catalytique, que peuvent engendrer ces impuretés, dans les unités vapocraquage et/ou dans les unités situées en aval des unités de vapocraquage, notamment les unités de polymérisation et d'hydrogénation sélective. L'élimination d'au moins une partie des impuretés des huiles issues de la pyrolyse des déchets plastiques permettra aussi d'augmenter la gamme des applications des polymères cibles, les incompatibilités d'usages étant réduites.

L'invention a comme avantage encore de participer au recyclage des plastiques et à la préservation des ressources fossiles, en permettant la valorisation des huiles issues de leur pyrolyse dans une unité de vapocraquage. Elle permet, en effet, la purification et l'hydrotraitement de ces huiles qui peuvent alors être introduites dans un vapocraqueur pour
5 obtenir des oléfines et ainsi de re-fabriquer des polymères.

Le procédé permet aussi d'obtenir des coupes naphtha et/ou diesel à partir de charge comprenant des huiles de pyrolyse de plastiques, coupes que le raffineur pourrait directement intégrer respectivement au pool naphtha et/ou au pool diesel obtenus par raffinage du pétrole brut.

10 DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION

Selon l'invention, une « huile de pyrolyse de plastiques » est une huile, avantageusement sous forme liquide à température ambiante, issue de la pyrolyse de plastiques, de préférence de déchets plastiques provenant notamment de filières de collecte et de tri. Elle comprend en particulier un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des
15 paraffines, des mono- et/ou di-oléfines, ou encore éventuellement des naphthènes et des aromatiques, ces composés hydrocarbonés ayant de préférence un point d'ébullition inférieur à 700°C et de manière préférée inférieur à 550°C. L'huile de pyrolyse de plastiques peut comprendre, et le plus souvent comprend, en outre des impuretés comme des métaux, notamment du silicium et du fer, des composés halogénés, notamment des composés
20 chlorés. Ces impuretés peuvent être présentes dans l'huile de pyrolyse de plastiques à des teneurs élevées, par exemple jusqu'à 350 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids d'éléments halogène apportés par des composés halogénés, jusqu'à 100 ppm poids, voire 200 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques. Les métaux alcalins, les alcalino terreux, les métaux de transition, les métaux pauvres et les
25 métalloïdes peuvent être assimilés aux contaminants de nature métallique, appelés métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques. De manière particulière, les métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques, éventuellement contenus dans les huiles issues de la pyrolyse des déchets plastiques, comprennent du silicium, du fer ou ces deux éléments. L'huile de pyrolyse de plastiques peut également comprendre d'autres impuretés
30 comme des hétéroéléments apportés notamment par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés, à des teneurs généralement inférieures à 10000 ppm poids d'hétéroéléments et de préférence inférieures à 4000 ppm poids d'hétéroéléments.

Selon la présente invention, les pressions sont des pressions absolues, encore notées abs., et sont données en MPa absolus (ou MPa abs.).

Selon la présente invention, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

- 5 Dans le sens de la présente invention, les différents plages de paramètre pour une étape donnée tels que les plages de pression et les plages température peuvent être utilisés seul ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeur préférée de pression peut être combinée avec une plage de valeur de température plus préférée.
- 10 Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaison lorsque c'est techniquement réalisable.

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) une étape d'hydrogénation sélective réalisée avantageusement en lit fixe dans laquelle la charge et de l'hydrogène sont mis en contact en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, ladite hydrogénation sélective étant réalisée à une température entre 100 et 250°C, de préférence entre 110 et 200°C, de manière préférée entre 130 et 180°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs., et une vitesse
- 20 volumique horaire entre 1,0 et 10,0 h⁻¹, avantageusement dans au moins un réacteur, de préférence dans au moins deux réacteurs et de manière préférée dans deux réacteurs en série permutables de type PRS (Permutable Reactor system), pour obtenir au moins un effluent à teneur réduite en dioléfines, appelé encore effluent hydrogéné ;
- b) une étape d'hydrotraitement réalisée en lit fixe dans laquelle l'effluent hydrogéné issu de
- 25 l'étape a) d'hydrogénation sélective est mis en contact avec de l'hydrogène en présence d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite étape étant mise en œuvre dans au moins un réacteur en lit fixe, comprenant avantageusement n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 2 et 10, de manière préférée entre 2 et 5, disposés en série, à une température entre 250 et 430°C, de
- 30 préférence entre 280 et 380°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 5,0 h⁻¹, préférentiellement entre 0,2 et 2,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 0,8 h⁻¹, un flux gazeux supplémentaire comprenant de l'hydrogène étant avantageusement introduit en entrée de chaque lit catalytique à partir du second lit
- 35 catalytique, pour obtenir au moins un effluent d'hydrotraitement.

- c) une étape de séparation de l'effluent d'hydrotraitement issu de l'étape b), comprenant une section de lavage/séparation alimentée par l'effluent d'hydrotraitement issu de l'étape b) et avantageusement un flux aqueux, ladite étape de séparation étant mise en œuvre à une température comprise entre 50 et 370°C, préférentiellement entre 100 et 340°C, de manière préférée entre 200 et 300°C, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

La charge

La charge du procédé selon l'invention comprend au moins une huile de pyrolyse de plastiques. Ladite charge peut être constituée uniquement d'huile(s) de pyrolyse de plastiques. De préférence, ladite charge comprend au moins 50% poids, de manière préférée entre 75 et 100% poids, d'huile de pyrolyse de plastiques, c'est-à-dire de préférence entre 50 et 100% poids, de manière préférée entre 70% et 100% poids de d'huile de pyrolyse de plastiques. La charge du procédé selon l'invention peut comprendre, entre autre une ou des huile(s) de pyrolyse de plastiques, une charge pétrolière conventionnelle, qui est alors co-traitée avec l'huile de pyrolyse de plastiques de la charge.

L'huile de pyrolyse de plastiques de ladite charge comprend des composés hydrocarbonés, avantageusement paraffiniques, et des impuretés comme en particulier des mono- et/ou di-oléfinés, des métaux, notamment du silicium et du fer, des composés halogénés, notamment des composés chlorés, des hétéroéléments apportés par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés. Ces impuretés sont souvent présentes à des teneurs souvent élevées, par exemple jusqu'à 350 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids d'éléments halogène apportés par des composés halogénés, jusqu'à 100 ppm poids, voire 200 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques.

Ladite charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques peut avantageusement être prétraitée dans une étape de prétraitement a₀), préalablement à l'étape a) d'hydrogénation sélective d'hydrogénation sélective, pour obtenir une charge prétraitée qui alimente l'étape a). Cette étape de prétraitement a₀) permet de diminuer la quantité de contaminants, en particulier la quantité de silicium, éventuellement présents dans la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques. Ainsi, une étape a₀) de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques est avantageusement réalisée en particulier lorsque ladite charge comprend plus de 50 ppm poids, notamment plus de 20 ppm poids, plus particulièrement plus de 10 ppm poids, voire plus de 5 ppm poids d'éléments métalliques, et en particulier lorsque ladite charge comprend plus de plus de 20 ppm poids, plus particulièrement plus de 10 ppm poids, voire plus de 5 ppm poids d'éléments et encore plus particulièrement plus de 1,0 ppm poids de silicium.

Ladite étape a₀) de prétraitement est mise en œuvre préalablement à l'étape a) d'hydrogénation sélective, dans une section d'adsorption alimentée par ladite charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques et fonctionnant à une température entre 0 et 150°C, de préférence entre 5 et 100°C, et à une pression entre 0,15 et 10,0 MPa abs, de préférence entre 0,2 et 1,0 MPa abs, en présence d'au moins un adsorbant, de préférence de type alumine, ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 200 m²/g. La surface spécifique dudit au moins adsorbant est avantageusement inférieure ou égale à 600 m²/g, en particulier inférieure ou égale à 400 m²/g. La surface spécifique de l'adsorbant est une surface mesurée par la méthode BET, c'est-à-dire la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society", 6Q, 309 (1938). Avantageusement, ledit adsorbant comprend moins de 1% poids d'éléments métalliques, de préférence est exempt d'éléments métalliques. Par éléments métalliques de l'adsorbant, il faut entendre les éléments des groupes 6 à 10 du tableau périodique des éléments.

Ladite section d'adsorption comprend au moins une colonne d'adsorption, de préférence comprend deux colonnes d'adsorption, contenant ledit adsorbant. Lorsque la section d'adsorption comprend deux colonnes d'adsorption, un mode de fonctionnement peut être un fonctionnement appelé « en swing », selon le terme anglo-saxon consacré, dans lequel l'une des colonnes est en ligne tandis que l'autre colonne est en réserve. Lorsque l'absorbant de la colonne en ligne est usé, cette colonne est isolée tandis que la colonne en réserve est mise en ligne. L'absorbant usé peut être ensuite régénéré in-situ et/ou remplacé par de l'absorbant frais pour à nouveau être remis en ligne une fois que l'autre colonne a été isolée. Un autre mode de fonctionnement est d'avoir les deux colonnes fonctionnant en série, lorsque l'absorbant de la colonne en tête est usé, cette première colonne est isolée et l'absorbant usée est soit régénéré in-situ ou remplacé par de l'absorbant frais. La colonne est ensuite remise en ligne en deuxième position et ainsi de suite. Ce fonctionnement est appelé « en lead and lag », selon le terme anglo-saxon consacré. L'association de deux colonnes d'adsorption permet de palier à l'empoisonnement et/ou au colmatage possible(s) et éventuellement rapide de l'adsorbant sous l'action conjointe des contaminants métalliques, des di oléfines, des gommes issues des dioléfinés et des insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse de plastiques à traiter. La présence de deux colonnes d'adsorption facilite en effet le remplacement et/ou la régénération de l'adsorbant, avantageusement sans arrêt de l'unité de prétraitement, voire du procédé, permettant ainsi de diminuer les risques de colmatage et donc d'éviter l'arrêt de l'unité dû au colmatage, de maîtriser les coûts et de limiter la consommation d'adsorbant.

Etape a) d'hydrogénation sélective

Selon l'invention, le procédé comprend une étape a) d'hydrogénation sélective est réalisée en présence d'hydrogène, dans des conditions de pression en hydrogène et de température telles qu'elles permettent de maintenir la phase liquide et avec une quantité d'hydrogène soluble juste nécessaire à une hydrogénation sélective des di-oléfines présentes dans l'huile de pyrolyse de plastiques. L'hydrogénation sélective des di-oléfines en phase liquide permet ainsi d'éviter ou au moins de limiter la formation de « gommes », c'est-à-dire la polymérisation des dioléfines et donc la formation d'oligomères et polymères, pouvant boucher la section réactionnelle de l'étape suivante d'hydrotraitement. Ladite étape a) d'hydrogénation sélective permet d'obtenir un effluent hydrogéné, c'est-à-dire un effluent à teneur réduite en dioléfines, voire exempt de dioléfines.

Selon l'invention, ladite étape a) d'hydrogénation sélective est mise en œuvre une section réactionnelle alimentée par ladite charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, ou par la charge prétraitée issue de l'éventuelle étape a₀) de prétraitement, et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H₂). Ladite section réactionnelle met en œuvre une hydrogénation sélective, de préférence en lit fixe, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, avantageusement à une température entre 100 et 250°C, de préférence entre 110 et 200°C, de manière préférée entre 130 et 180°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 1,0 et 10,0 h⁻¹. Selon l'étape a) du procédé de l'invention, la vitesse volumique horaire (VVH) est définie comme le ratio entre le débit volumique horaire de la charge comprenant l'huile de pyrolyse de plastiques, éventuellement prétraitée, par le volume de catalyseur(s). La quantité du flux gazeux alimentant ladite section réactionnelle de l'étape a) est avantageusement telle que la couverture en hydrogène est comprise entre 1 et 50 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de préférence entre 5 et 20 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³). La couverture en hydrogène est définie comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique de charge à 15°C (en normaux m³ , noté Nm³, de H₂ par m³ de charge). Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle de l'étape a), peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé issu en particulier de l'étape c) de séparation.

Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape a) comprend au moins un réacteur. De préférence, la section réactionnelle comprend au moins 2 réacteurs et, de manière préférée, comprend deux réacteurs qui fonctionnent en système permutable appelé encore selon le terme anglais « PRS » pour Permutable Reactor System. L'association de

deux réacteurs dits en PRS permet d'isoler un réacteur, de décharger le catalyseur usé, de recharger le réacteur en catalyseur frais et remettre en service ledit réacteur sans arrêt du procédé. La technologie PRS est décrite, en particulier, dans le brevet FR2681871.

Avantageusement, des internes de réacteurs, par exemple de type plateaux filtrants, peuvent être utilisés pour prévenir le bouchage du(des) réacteur(s). Un exemple de plateau filtrant est décrit dans le brevet FR3051375.

Avantageusement, ledit au moins catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un support, de préférence minéral, et une fonction hydro-déshydrogénante.

La fonction hydro-déshydrogénante comprend en particulier au moins un élément du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène. La teneur totale en oxydes des éléments métalliques des groupes VIB et VIII (c'est-à-dire la somme des éléments métalliques des groupes VIB et VIII) est de préférence comprise entre 1% et 40% en poids, préférentiellement de 5% à 30% en poids par rapport au poids total du catalyseur. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre le métal (ou les métaux) du groupe VIB par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 1 et 20, et de manière préférée entre 2 et 10. Par exemple, la section réactionnelle de ladite étape a) comprend un catalyseur d'hydrogénation sélective comprenant entre 0,5% et 10% en poids de nickel, de préférence entre 1% et 5% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids dudit catalyseur), et entre 1% et 30% en poids de molybdène, de préférence entre 3% et 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids dudit catalyseur) sur un support de préférence minéral.

Le support dudit au moins catalyseur d'hydrogénation sélective est de préférence choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut en outre renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. De préférence, ledit au moins catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un support d'alumine, de manière préférée dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₅, est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et

avantageusement d'au moins 0,001 % par rapport au poids total de l'alumine. L'alumine utilisée peut être une alumine γ (gamma) ou η (éta).

Ledit catalyseur d'hydrogénation sélective est par exemple sous forme d'extrudés.

De manière très préférée, au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective utilisé dans l'étape a) comprend moins de 1% en poids de nickel et au moins 0,1 % poids de nickel, de préférence 0,5% poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids dudit catalyseur, et moins de 5% en poids de molybdène et au moins 0,1 % poids de molybdène, de préférence 0,5% poids de molybdène, exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids dudit catalyseur, sur un support d'alumine, ceci afin d'hydrogéner les dioléfines le plus sélectivement possible.

Eventuellement, la charge qui comprend une huile de pyrolyse de plastiques, éventuellement prétraitée, peut être mélangée avec le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, préalablement à la section réactionnelle.

Ladite charge, éventuellement en mélange avec le flux gazeux, peut également être chauffée, par exemple par échange de chaleur notamment avec l'effluent d'hydrotraitement, avant la section réactionnelle pour atteindre une température proche de la température mise en œuvre dans la section réactionnelle qu'elle alimente.

La teneur en impuretés, en particulier en dioléfines, de l'effluent hydrogéné obtenu à l'issue de l'étape a) est réduite par rapport à celle de certaines impuretés, en particulier à celle des dioléfines, comprises dans la charge du procédé. L'étape a) permet de convertir au moins 90% et de préférence au moins 99% des di-oléfines contenues dans la charge initiale. L'étape a) permet également l'élimination, au moins en partie, d'autres contaminants, comme par exemple le silicium. L'effluent hydrogéné est de préférence directement envoyé vers l'étape b) d'hydrotraitement.

25 **Etape b) d'hydrotraitement**

Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape b) d'hydrotraitement, avantageusement en lit fixe, dudit effluent hydrogéné issu de l'étape a) en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, pour obtenir un effluent d'hydrotraitement.

Avantageusement, ladite étape b) est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement comprenant un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 2 et 10, de manière

préférée compris entre 2 et 5, disposés en série et comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement. Ladite section réactionnelle est alimentée, avantageusement au niveau du premier lit catalytique, par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène.

- 5 Avantageusement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est mise en œuvre à une pression équivalente à celle utilisée dans la section réactionnelle de l'étape a) d'hydrogénation sélective, mais à une plus haute température que celle de la section réactionnelle de l'étape a) d'hydrogénation sélective. Ainsi, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre à une température entre 250 et
- 10 430°C, de préférence entre 280 et 380°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 5,0 h⁻¹, préférentiellement entre 0,2 et 2,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 0,8 h⁻¹. Selon l'étape b) du procédé de l'invention, la vitesse volumique horaire (VVH) est définie comme le ratio entre le débit volumique horaire de l'effluent hydrogéné issu de l'étape
- 15 a) par volume de catalyseur(s). La couverture en hydrogène dans l'étape b) est avantageusement comprise entre 50 et 1000 Nm³ d'hydrogène par m³ d'effluent hydrogéné issu de l'étape a), et de préférence entre 50 et 500 Nm³ d'hydrogène par m³ d'effluent hydrogéné issu de l'étape a) d'hydrogénation sélective, de manière préférée entre 100 et 300 Nm³ d'hydrogène par m³ d'effluent hydrogéné issu de l'étape a) d'hydrogénation
- 20 sélective. La couverture en hydrogène est définie ici comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique d'effluent hydrogéné issu de l'étape a) (en normaux m³, noté Nm³, de H₂ par m³ d'effluent hydrogéné issu de l'étape a)). L'hydrogène peut être constitué d'un appoint et/ou d'hydrogène recyclé issu en particulier de l'étape c) de séparation.
- 25 De préférence, un flux gazeux supplémentaire comprenant de l'hydrogène est avantageusement introduit, en entrée de chaque lit catalytique à partir du second lit catalytique. Ces flux gazeux supplémentaires sont appelés encore flux de refroidissement. Ils permettent de contrôler la température dans le réacteur d'hydrotraitement dans lequel les réactions mises en œuvre sont généralement très exothermiques.
- 30 Avantageusement, ledit au moins catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans ladite étape b) peut être choisi parmi des catalyseurs connus d'hydrodémétallation, d'hydrotraitement, de captation du silicium, utilisés notamment pour le traitement des coupes pétrolières, et leurs combinaisons. Des catalyseurs d'hydrodémétallation connus sont par exemple ceux décrits dans les brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045,
- 35 US 5622616 et US 5089463. Des catalyseurs d'hydrotraitement connus sont par exemple

ceux décrits dans les brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976. Des catalyseurs de captation du silicium connus sont par exemple ceux décrits dans les demandes de brevets CN 102051202, US 2007/080099.

En particulier, ledit au moins catalyseur d'hydrotraitement comprend un support, de
5 préférence minéral, et au moins un élément métallique ayant une fonction hydro-
déshydrogénante. Ledit au moins élément métallique ayant une fonction hydro-
déshydrogénante comprend avantageusement au moins un élément du groupe VIII, de
préférence choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un
élément du groupe VIB, de préférence choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le
10 tungstène. La teneur totale en oxydes des éléments métalliques des groupes VIB et VIII est
de préférence entre 1% et 40% en poids, préférentiellement de 5% à 30% en poids, par
rapport au poids total du catalyseur. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre
le métal (ou les métaux) du groupe VIB par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII
est de préférence compris entre 1,0 et 20, de manière préférée entre 2,0 et 10. Par exemple,
15 la section réactionnelle d'hydrotraitement de l'étape b) du procédé comprend un catalyseur
d'hydrotraitement comprenant entre 0,5% et 10% en poids de nickel, de préférence entre 1%
et 5% en poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids total du
catalyseur d'hydrotraitement, et entre 1,0% et 30% en poids de molybdène, de préférence
entre 3,0% et 20% en poids de molybdène, exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par
20 rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement, sur un support minéral.

Le support dudit au moins catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement choisi dans le
groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs
mélanges. Ledit support peut en outre renfermer des composés dopants, notamment des
oxydes choisis dans le groupe constitué par l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de
25 bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces
oxydes. De préférence, ledit au moins catalyseur d'hydrotraitement comprend un support
d'alumine, de manière préférée un support d'alumine dopé avec du phosphore et
éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa
concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et
30 avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque
le trioxyde de bore B₂O₅ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par
rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % par rapport au poids
total de l'alumine. L'alumine. L'alumine utilisée peut être une alumine γ (gamma) ou η (êta).

Ledit catalyseur d'hydrotraitement est par exemple sous forme d'extrudés.

Avantageusement, ledit au moins catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans l'étape b) du procédé présente une surface spécifique supérieure ou égale à 250 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 300 m²/g. La surface spécifique dudit catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement inférieure ou égale à 800 m²/g, de préférence inférieure ou égale à 600 m²/g, en particulier inférieure ou égale à 400 m²/g. La surface spécifique du catalyseur d'hydrotraitement est mesurée par la méthode BET, c'est-à-dire la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society", 6Q, 309 (1938). Une telle surface spécifique permet d'améliorer encore l'élimination des contaminants, en particulier des métaux comme le silicium.

Eventuellement, l'étape b) peut mettre en œuvre une section de chauffe située en amont de la section réactionnelle d'hydrotraitement et dans laquelle l'effluent hydrogéné issu de l'étape a) est chauffé pour atteindre une température adaptée pour l'hydrotraitement, c'est-à-dire une température comprise entre 250 et 370°C. Ladite éventuelle section de chauffe peut ainsi comprendre un ou plusieurs échangeurs, permettant de préférence un échange de chaleur entre l'effluent hydrogéné et l'effluent d'hydrotraitement, et/ou un four de préchauffe.

Avantageusement, l'étape b) d'hydrotraitement permet l'hydrogénation totale des oléfines présentes dans la charge initiale et celles éventuellement obtenues après l'étape a) d'hydrogénation sélective, mais aussi la conversion au moins en partie d'autres impuretés présentes dans la charge, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés azotés, les composés halogénés (notamment les composés chlorés), les composés oxygénés.. L'étape b) peut également permettre de réduire encore la teneur en contaminants, comme celle des métaux, en particulier la teneur en silicium.

Etape c) de séparation

Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape c) de séparation, avantageusement mise en œuvre dans au moins une section de lavage/séparation, alimentée au moins par l'effluent d'hydrotraitement issu de l'étape b), pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

L'effluent gazeux comprend avantageusement de l'hydrogène, de préférence comprend essentiellement de l'hydrogène, c'est-à-dire comprend au moins 90% volume, de préférence au moins 95% volume, de manière préférée au moins 99% volume, d'hydrogène. Avantageusement, ledit effluent gazeux qui contient de préférence essentiellement de

- l'hydrogène, peut au moins en partie être recyclé vers les étapes a) d'hydrogénation sélective et/ou b) d'hydrotraitement, le système de recyclage pouvant comprendre une section de purification. L'effluent aqueux comprend avantageusement des sels d'ammonium et/ou de l'acide chlorhydrique. Ledit effluent hydrocarboné comprend des composés
- 5 hydrocarbonés et correspond avantageusement à l'huile de pyrolyse de plastiques de la charge, ou à l'huile de pyrolyse de plastiques et de la fraction de charge pétrolière conventionnelle co-traitée avec l'huile de pyrolyse, débarrassées au moins en partie de ses impuretés, en particulier de ses impuretés oléfiniques (di- et mono-oléfinés), métalliques, halogénées.
- 10 Cette étape c) de séparation permet en particulier d'éliminer les sels de chlorure d'ammonium, qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par l'hydrogénation des composés chlorés lors de l'étape b), et les ions ammonium, générés par l'hydrogénation des composés azotés lors de l'étape b) et/ou apportés par injection d'une amine, et ainsi de limiter les risques de bouchage, en particulier dans les lignes de transfert et/ou dans les
- 15 sections du procédé de l'invention et/ou les lignes de transfert vers le vapocraqueur, dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium. Il permet aussi d'éliminer l'acide chlorhydrique formé par la réaction des ions hydrogène et des ions chlorures.

- En fonction de la teneur en composés chlorés dans la charge initiale à traiter, un flux d'amines peut être injecté en amont de l'étape a) d'hydrogénation sélective, entre l'étape a)
- 20 d'hydrogénation sélective et l'étape b) d'hydrotraitement et/ou entre l'étape b) d'hydrotraitement et l'étape c) de séparation, de préférence en amont de l'étape a) d'hydrogénation sélective, afin d'assurer une quantité suffisante en ions ammonium pour combiner les ions chlorure formés lors de l'étape d'hydrotraitement, permettant ainsi de limiter la formation d'acide chlorhydrique et ainsi de limiter la corrosion en aval de la section
- 25 de séparation.

- Avantageusement, l'étape c) de séparation comprend une injection d'une solution aqueuse dans l'effluent d'hydrotraitement issu de l'étape b), en amont de la section de lavage/séparation, de manière à dissoudre au moins en partie des sels de chlorure d'ammonium et/ou de l'acide chlorhydrique et améliorer ainsi l'élimination des impuretés
- 30 chlorées et réduire les risques de bouchages dus à une accumulation des sels de chlorure d'ammonium.

L'étape c) de séparation est avantageusement opérée entre 50 et 370°C, préférentiellement entre 100 et 340°C, de manière préférée entre 200 et 300°C. Avantageusement, l'étape c)

de séparation est opérée à une pression proche de celle mise en œuvre dans les étapes a) et/ou b), de manière à faciliter le recyclage d'hydrogène.

La section de lavage/séparation de l'étape c) peut au moins en partie être réalisée dans des équipements de lavage et de séparation communs ou distincts, ces équipements étant bien connus (ballons séparateurs pouvant opérés à différentes pressions et températures, pompes, échangeurs de chaleurs, colonnes de lavage, etc.).

Dans un mode de réalisation éventuel de l'invention, pris en complément ou isolément d'autres modes de réalisation de l'invention décrits, l'étape c) de séparation comprend l'injection d'une solution aqueuse dans l'effluent d'hydrotraitement issu de l'étape b) suivi de la section de lavage/séparation comprenant avantageusement une phase de séparation permettant d'obtenir au moins un flux aqueux chargé en sels d'ammonium, un flux hydrocarboné liquide lavé et un flux gazeux partiellement lavé. Le flux aqueux chargé en sels d'ammonium et le flux hydrocarboné liquide lavé peuvent ensuite être séparés dans un ballon décanteur afin d'obtenir ledit effluent hydrocarboné et ledit effluent aqueux. Ledit flux gazeux partiellement lavé peut parallèlement être introduit dans une colonne de lavage où il circule à contrecourant d'un flux aqueux, de préférence de même nature que la solution aqueuse injectée dans l'effluent d'hydrotraitement, ce qui permet d'éliminer au moins en partie, de préférence en totalité, l'acide chlorhydrique contenu dans le flux gazeux partiellement lavé et d'obtenir ainsi ledit effluent gazeux, comprenant de préférence essentiellement de l'hydrogène, et un flux aqueux acide. Ledit effluent aqueux issue du ballon décanteur peut éventuellement être mélangé avec ledit flux aqueux acide, et être utilisé, éventuellement en mélange avec ledit flux aqueux acide dans un circuit de recyclage d'eau pour alimenter l'étape c) de séparation en ladite solution aqueuse en amont de la section de lavage/séparation et/ou en ledit flux aqueux dans la colonne de lavage. Ledit circuit de recyclage d'eau peut comporter un appoint d'eau et/ou d'une solution basique et/ou une purge permettant d'évacuer les sels dissous.

Dans un autre mode de réalisation éventuel de l'invention, pris séparément ou en combinaison d'autres modes de réalisation de l'invention décrits, l'étape c) de séparation peut comprendre avantageusement une section de lavage/séparation à « haute pression » qui opère à une pression proche de la pression de l'étape a) d'hydrogénation sélective et/ou de l'étape b) d'hydrotraitement, afin de faciliter le recyclage d'hydrogène. Cette éventuelle section « haute pression » de l'étape c) peut être complétée par une section « basse pression », afin d'obtenir une fraction liquide hydrocarbonée dépourvue d'une partie des gaz dissous à haute pression et destinée à être traitée directement dans un procédé de vapocraquage ou optionnellement être envoyée dans l'étape d) de fractionnement.

L'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation est envoyé soit directement en entrée d'une unité de vapocraquage, soit vers une étape d) optionnelle de fractionnement. De préférence, l'effluent liquide hydrocarboné est envoyé vers une étape d) de fractionnement.

5 Etape d) (optionnelle) de fractionnement

Le procédé selon l'invention peut comprendre, de préférence comprend, une étape de fractionnement de l'effluent hydrocarboné, pour obtenir au moins un flux gazeux et au moins deux flux hydrocarbonés ayant des points d'ébullition différents l'un de l'autre. Ladite étape d) de fractionnement peut par exemple permettre d'obtenir une coupe naphta de point d'ébullition inférieur à 150°C, en particulier entre 80 et 150°C, et une coupe hydrocarbonée de point d'ébullition supérieur à 150°C, ou une coupe naphta de point d'ébullition inférieur à 150°C, en particulier entre 80 et 150°C, une coupe diesel de point d'ébullition entre 150°C et 385°C, et une coupe hydrocarbonée de point d'ébullition supérieur à 385°C dite coupe hydrocarbonée lourde.

Lorsqu'elle est présente, l'étape d) permet, notamment sous l'action d'un flux de vapeur d'eau, en particulier d'éliminer les gaz dissous dans l'effluent liquide hydrocarboné, comme par exemple de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures légers ayant 1 à 4 atomes de carbone.

L'étape d) optionnelle de fractionnement est avantageusement opérée à une pression inférieure ou égale à 1,0 MPa abs., de préférence entre 0,1 et 1,0 MPa abs. L'étape d) peut être opérée dans une section comprenant une colonne de stripage équipée d'un circuit de reflux comprenant un ballon de reflux. Ladite colonne de stripage est alimentée par l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape c) et par un flux de vapeur d'eau. L'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape c) peut être éventuellement réchauffé avant l'entrée dans la colonne de stripage. Ainsi, les composés les plus légers sont entraînés en tête de colonne et dans le circuit de reflux comprenant un ballon de reflux dans lequel s'opère une séparation gaz/liquide. La phase gazeuse qui comprend les hydrocarbure légers, est soutiré du ballon de reflux, en un flux gazeux. Au moins une fraction de la phase liquide est avantageusement soutiré du ballon de reflux, en un flux hydrocarboné de point d'ébullition relativement bas, par exemple une coupe naphta de point d'ébullition inférieur à 150°C. Un flux hydrocarboné, avantageusement liquide, de point d'ébullition supérieur au flux hydrocarboné soutiré en tête de colonne, par exemple supérieur à 150°C, est soutiré en fond de colonne de stripage.

Selon d'autres modes de réalisation, l'étape d) de fractionnement peut mettre en œuvre une colonne de stripage suivi d'une colonne de distillation ou uniquement une colonne de distillation.

Lesdits flux hydrocarbonés, par exemple la coupe naphta de point d'ébullition inférieur à 150°C et la coupe de point d'ébullition supérieur à 150°C, éventuellement mélangés, peuvent être envoyés vers une unité de vapocraquage, à l'issue de laquelle des oléfines pourront être (re)formées pour participer à la formation de polymères. Le flux naphta par exemple de point d'ébullition inférieur à 150°C, peut, selon un autre mode, être envoyé vers un pool naphta, c'est-à-dire vers les effluents naphta, issus de charges pétrolières plus conventionnelles, produits dans la même raffinerie dans laquelle le procédé selon l'invention est mis en œuvre, le flux hydrocarboné de point d'ébullition supérieur à 150°C étant quant à lui envoyé vers une unité de vapocraquage. Si l'étape d) optionnelle conduit à l'obtention d'une coupe naphta (en particulier de point d'ébullition inférieur à 150°C), d'une coupe diesel (en particulier de point d'ébullition entre 150°C et 385°C) et d'une coupe lourde (en particulier de point d'ébullition supérieur à 385°C), la coupe naphta peut être envoyée vers le pool naphta produit dans la même raffinerie et la coupe diesel peut également être soit envoyée vers une unité de vapocraquage avec la coupe lourde, soit vers un pool diesel produit dans la raffinerie.

Selon un ou plusieurs mode(s) de réalisation préféré(s) de l'invention, pris séparément ou combinés entre eux, le procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques comprend, de préférence consiste en, l'enchaînement des étapes décrites ci-dessus, et de préférence dans l'ordre donné, c'est-à-dire : l'étape a₀) de prétraitement, l'étape a) d'hydrogénation sélective, l'étape b) d'hydrotraitement, l'étape c) de séparation et optionnellement l'étape d) de fractionnement, pour produire une huile de pyrolyse de plastiques traitée et de composition compatible avec l'entrée d'une unité de vapocraquage.

Ledit effluent hydrocarboné ou, lorsque le procédé selon l'invention comprend une étape de fractionnement, lesdits flux hydrocarbonés flux hydrocarbonés ayant des points d'ébullition différents l'un de l'autre, ainsi obtenu(s) par traitement selon le procédé de l'invention d'une huile de pyrolyse de plastiques, présente(nt) une composition compatible avec les spécifications d'une charge en entrée d'une unité de vapocraquage. En particulier, la composition de l'effluent hydrocarboné ou desdits flux hydrocarbonés est de préférence telle que :

- la teneur totale en éléments métalliques est inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 2,0 ppm poids, préférentiellement inférieure ou égale à 1,0 ppm poids et de manière préférée inférieure ou égale à 0,5 ppm poids, avec :

- une teneur en élément silicium (Si) inférieure ou égale à 1,0 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 0,6 ppm poids, et
- une teneur en élément fer (Fe) inférieure ou égale à 100 ppb poids,
- la teneur en soufre est inférieure ou égale à 500 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 200 ppm poids,
- la teneur en azote est inférieure ou égale à 500 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 200 ppm poids,
- la teneur en asphaltènes est inférieure ou égale à 5,0 ppm poids,
- la teneur totale en élément chlore est inférieure ou égale à 50 ppb poids,
- la teneur en composés oléfiniques (mono- et di-oléfiniques) est inférieure ou égale à 5,0% poids, de préférence inférieure ou égale à 2,0% poids, de manière préférée inférieure ou égale à 0,5% poids.

Les teneurs sont données en concentrations pondérales relatives, pourcentage (%) poids, partie(s) par million (ppm) poids ou partie(s) par milliard (ppb) poids, par rapport au poids total du flux considéré.

Le procédé selon l'invention permet donc de traiter les huiles de pyrolyse de plastiques pour obtenir un effluent qui peut être injecté dans une unité de vapocraquage. Le procédé selon l'invention permet ainsi de valoriser les huiles de pyrolyse de plastiques, tout en en réduisant la formation de coke et ainsi les risques de bouchage et/ou de pertes prématurées d'activité du/des catalyseurs utilisés dans l'unité de vapocraquage, et en diminuant les risques de corrosion.

Etape e) de vapocraquage (optionnelle)

L'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation, ou au moins l'un des deux flux hydrocarbonés issus de l'étape d) optionnelle, peut être envoyé vers une étape e) de vapocraquage.

Ladite étape e) de vapocraquage est avantageusement réalisée dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C, de préférence entre 750 et 850°C, et à une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa relatif. Le temps de séjour des composés hydrocarbonés est généralement inférieur ou égale à 1,0 seconde (noté s), de préférence compris entre 0,1 et 0,5 s. Avantageusement, de la vapeur d'eau est introduite en amont de l'étape e) de vapocraquage optionnelle et après la séparation (ou le fractionnement). La quantité d'eau introduite, avantageusement sous forme de vapeur d'eau, est comprise entre 0,3 et 3,0 kg d'eau par kg de composés hydrocarbonés en entrée de l'étape e). De préférence, l'étape e) optionnelle est réalisée dans plusieurs fours de pyrolyse en parallèle

de manière à adapter les conditions opératoires aux différents flux alimentant l'étape e) notamment issus de l'étape d), et aussi à gérer les temps de décodage des tubes. Un four comprend un ou plusieurs tubes disposés en parallèle. Un four peut également désigner un groupe de fours opérant en parallèle. Par exemple, un four peut être dédié au craquage d'un
5 flux hydrocarboné comprenant des composés ayant une température d'ébullition inférieure à 150°C, en particulier entre 80 et 150°C, et un autre four dédié au flux hydrocarboné comprenant des composés ayant une température d'ébullition supérieure à 150°C.

Cette étape de e) de vapocraquage permet d'obtenir au moins un effluent, en particulier un effluent par flux hydrocarboné envoyé vers l'étape e) de vapocraquage, contenant des
10 oléfines comprenant 2, 3 et/ou 4 atomes de carbone (c'est-à-dire des oléfines en C2, C3 et/ou C4), à des teneurs satisfaisantes, en particulier supérieures ou égales à 30% poids, notamment supérieures ou égales 40% poids, voire supérieures ou égales 50% poids d'oléfines totales comprenant 2, 3 et 4 atomes de carbone par rapport au poids de l'effluent de vapocraquage considéré. Lesdites oléfines en C2, C3 et C4 peuvent ensuite être
15 avantageusement utilisées comme monomères de polyoléfines.

Selon un ou plusieurs mode(s) de réalisation préféré(s) de l'invention, pris séparément ou combinés entre eux, le procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques comprend, de préférence consiste en, l'enchaînement des étapes décrites ci-dessus, et de préférence dans l'ordre donné, c'est-à-dire : l'étape a₀) de
20 prétraitement, l'étape a) d'hydrogénation sélective, l'étape b) d'hydrotraitement, l'étape c) de séparation, optionnellement l'étape d) de fractionnement, et l'étape e) de vapocraquage.

Le procédé selon l'invention, lorsqu'il comprend cette étape e) de vapocraquage, permet ainsi d'obtenir à partir d'huiles de pyrolyse de plastiques, par exemple de déchets plastiques, des oléfines pouvant servir de monomères à la synthèse de nouveaux polymères, à des
25 rendements relativement satisfaisants, sans bouchage ni corrosion des unités.

Les figures et exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Méthodes d'analyse utilisées

Les méthodes d'analyses et/ou normes utilisées pour déterminer les caractéristiques des différents flux en particuliers de la charge à traiter et des effluents, sont connues de l'Homme
30 du métier. Elles sont en particulier listées ci-dessous :

Caractéristiques	Méthodes
Masse volumique @15°C	ASTM D4052
Teneur en soufre	ISO 20846
Teneur en azote	ASTM D4629
Indice d'acide	ASTM D664
Teneur en Brome	ASTM D1159
Teneur en Di-Oléfines à partir de l'Indice d'Anhydride Maléique	Méthode MAV comme décrite dans l'article : C. López-García <i>et al.</i> , Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, <i>Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP</i> , Vol.62 (2007), No.1, 57-68
Teneur en oxygénés	Combustion + Infra-Rouge
Teneur en Paraffines	UOP990-11
Teneur en Naphthènes	UOP990-11
Teneur en Oléfines	UOP990-11
Teneur en Aromatiques	UOP990-11
Teneur en Halogènes	ASTM-D7359
Teneur en Asphaltènes	IFP9313
Teneur en Chlorure	ASTM D7536
Teneur en métaux :	ASTM-D5185
P	
Fe	
Si	
Na	
B	
Distillation Simulée	ASTM D2887

LISTE DES FIGURES

La mention des éléments référencés dans les Figures 1 à 3 permet une meilleure compréhension de l'invention, sans que celle-ci ne se limite aux modes de réalisation particuliers illustrés dans les Figures 1 à 3. Les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

La Figure 1 représente le schéma d'un mode de réalisation du procédé de la présente invention, comprenant :

- 10 - une étape a) d'hydrogénation sélective d'une charge hydrocarbonée issue de la pyrolyse de plastiques 1, en présence d'un gaz riche en hydrogène 2 et éventuellement d'une amine apporté par le flux 3, réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, pour obtenir un effluent 4 ;
- une étape b) d'hydrotraitement de l'effluent 4 issu de l'étape a), en présence d'hydrogène 5, réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, pour obtenir un effluent hydrotraité 6 ;

- une étape c) de séparation de l'effluent 6 réalisée en présence d'une solution aqueuse de lavage 7 et permettant d'obtenir au moins une fraction 8 comprenant de l'hydrogène, une fraction aqueuse 9 contenant des sels dissous, et une fraction liquide hydrocarbonée 10.

5 Au lieu d'injecter le flux d'amine 3 en entrée de l'étape a) d'hydrogénation sélective, il est possible de l'injecter en entrée de l'étape b) d'hydrotraitement, en entrée de l'étape c) de séparation ou encore de ne pas l'injecter, en fonction des caractéristiques de la charge.

La Figure 2 représente une variante de la mise en œuvre du procédé selon l'invention représenté à la Figure 1. Dans le mode de réalisation montré sur la Figure 2, la fraction
10 liquide hydrocarbonée 10, obtenue à l'issue de l'étape c) est envoyée à une étape d) de fractionnement permettant d'obtenir au moins une fraction gazeuse 11, une fraction comprenant du naphta 12 et une fraction hydrocarbonée 13.

La Figure 3 représente une variante de la mise en œuvre du procédé selon l'invention représenté à la Figure 2. Dans le mode de réalisation montré sur la Figure 3, la charge
15 hydrocarbonée issue de la pyrolyse de plastiques 1 subit une étape a₀) de prétraitement, préalablement à l'étape a) d'hydrogénation sélective. La charge alors prétraitée 14 alimente l'étape a) d'hydrogénation sélective.

Seules les principales étapes, avec les flux principaux, sont représentées sur les Figures 1 à 3, afin de permettre une meilleure compréhension de l'invention. Il est bien entendu que tous
20 les équipements nécessaires au fonctionnement sont présents (ballons, pompes, échangeurs, fours, colonnes, etc.), même si non représentés. Il est également entendu que des flux de gaz riche en hydrogène (appoint ou recycle), comme décrit ci-dessus, peuvent être injectés en entrée de chaque réacteur ou lit catalytique ou entre deux réacteurs ou deux lits catalytiques. Des moyens bien connus de l'homme du métier de purification et de
25 recyclage d'hydrogène peuvent être également mis en œuvre.

A l'issue de l'étape d), la fraction comprenant du naphta 12 et/ou la fraction hydrocarbonée 13 est/sont envoyée(s) vers un procédé de vapocraquage.

EXEMPLES

Exemple 1 (conforme à l'invention)

30 La charge traitée dans le procédé est une huile de pyrolyse de plastiques (c'est-à-dire comprenant 100% poids de ladite huile de pyrolyse de plastiques) présentant les caractéristiques indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2 : caractéristiques de la charge

Description /	Méthodes	Unité	Huile de pyrolyse
Masse volumique @15°C	ASTM D4052	g/cm ³	0,820
Teneur en soufre	ISO 20846	ppm poids	2500
Teneur en azote	ASTM D4629	ppm poids	730
Indice d'acide	ASTM D664	mgKOH/g	1,5
Teneur en Brome	ASTM D1159	g/100g	80
Teneur en Di-Oléfines à partir de l'Indice d'Anhydride Maléique	Méthode MAV ⁽¹⁾	% poids	10
Teneur en oxygénés	Combustion + Infra-Rouge	% poids	1,0
Teneur en Paraffines	UOP990-11	% poids	45
Teneur en Naphthènes	UOP990-11	% poids	20
Teneur en Oléfines	UOP990-11	% poids	25
Teneur en Aromatiques	UOP990-11	% poids	10
Teneur en Halogènes	ASTM-D7359	ppm poids	350
Teneur en Asphaltènes	IFP9313	ppm poids	380
Teneur en Chlorure	ASTM D7536	ppm poids	320
Teneur en métaux :			
P	ASTM-D5185	ppm poids	10
Fe		ppm poids	25
Si		ppm poids	45
Na		ppm poids	2
B		ppm poids	2
Distillation Simulée :	ASTM D2887		
0%		°C	40
10%		°C	98
30%		°C	161
50%		°C	232
70%		°C	309
90%		°C	394
100%		°C	432

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

La charge 1 est soumise à une étape a) d'hydrogénation sélective réalisée dans un réacteur en lit fixe et en présence d'hydrogène 2 et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de type NiMo sur Alumine dans les conditions indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3 : conditions de l'étape a) d'hydrogénation sélective

Température	°C	150
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	6,4
H ₂ /HC (Couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	10
VVH (débit volumique de charge/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	6

A l'issue de l'étape a) d'hydrogénation sélective, la totalité des dioléfinés initialement présentes dans la charge ont été converties.

- L'effluent 4 issu de l'étape a) d'hydrogénation sélective est soumis directement, sans
 5 séparation, à une étape b) d'hydrotraitement réalisée en lit fixe et en présence d'hydrogène 5
 et d'un catalyseur d'hydrotraitement de type NiMo sur Alumine dans les conditions
 présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : conditions de l'étape b) d'hydrotraitement

Température d'hydrotraitement	°C	355
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	6,2
H ₂ /HC (Couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	300
VVH (débit volumique de charge/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	0,5

- L'effluent 6 issu de l'étape b) d'hydrotraitement est soumis à une étape c) de séparation : un
 10 flux d'eau est injecté dans l'effluent issu de l'étape b) d'hydrotraitement ; le mélange est
 ensuite traité dans une colonne de lavage des gaz acides, des ballons séparateurs. Puis
 l'effluent liquide obtenu est envoyé dans une étape d) de fractionnement qui comprend une
 colonne de stripage. Les rendements des différentes fractions obtenues après séparation et
 15 fractionnement sont indiqués dans le tableau 5 (les rendements étant correspondant aux
 rapports des quantités massiques des différents produits obtenus par rapport à la masse de
 charge en amont de l'étape a), exprimés en pourcentage et notés % m/m).

Tableau 5 : rendements des différents produits obtenus après séparation et fractionnement

NH ₃ + H ₂ S	% m/m	0,35
Fraction C1-C4	% m/m	0,50
Fraction PI-150°C	% m/m	28,10
Fraction 150°C+	% m/m	71,40
Fraction PI+	% m/m	99,50

- Les caractéristiques des fractions liquides PI-150°C et 150°C+(ainsi que la fraction PI+ qui
 est la somme des fractions PI-150°C et 150°C+) obtenues après l'étape c) de séparation et
 20 une étape de fractionnement sont présentées tableau 6 :

Tableau 6 : caractéristiques des fraction PI-150°C, 150°C+ et PI+

Analyse (méthode)		Fraction PI-150°C	Fraction 150°C+	Fraction PI+
Masse volumique @ 15°C (ASTM D4052)	g/cm ³	0,750	0,827	0,804
Teneur en :				
Soufre (ASTM D5453)	ppm poids	< 2	< 10	< 10
Azote (ASTM D4629)	ppm poids	< 0,5	< 5	< 5
Fe (ASTM D5185)	ppb poids	Non détecté	< 50	< 50
Métaux Totaux (ASTM D5185)	ppm poids	Non détecté	< 1	< 1
Chlore (ASTM D7536)	ppb poids	Non détecté	< 25	< 25
Paraffines (UOP990-11)	% poids	68	65	66
Naphthènes (UOP990-11)	% poids	30,5	33	32
Oléfines (UOP990-11)	% poids	non détecté	non détecté	non détecté
Aromatiques (UOP990-11)	% poids	1,5	2	2
Distillation Simulée (ASTM D2887)				
0%	°C	25	150	25
5%	°C	32	162	53
10%	°C	40	174	92
30%	°C	82	226	155
50%	°C	108	281	227
70%	°C	126	346	305
90%	°C	142	395	391
95%	°C	146	404	398
100%	°C	150	432	432

Les fractions liquides PI-150°C et 150°C+ présentent toutes les deux des compositions compatibles avec une unité de vapocraquage puisque :

- 5 - elles ne contiennent pas d'oléfines (mono- et di-oléfines) ;
- elles présentent des teneurs en élément chlore très faibles (respectivement une teneur non détectée et une teneur de 25 ppb poids) et inférieures à la limite requise pour une charge de vapocraqueur (≤ 50 ppb poids) ;
- les teneurs en métaux, en particulier en fer (Fe), sont elles aussi très faibles
- 10 (teneurs en métaux non détectée pour la fraction PI-150°C et < 1 ppm poids pour la fraction 150°C+ ; teneurs en Fe non détectée pour la fraction PI-150°C et 50 ppb poids pour la fraction 150°C+) et inférieures aux limites requises pour une charge de vapocraqueur ($\leq 5,0$ ppm poids, de manière très préférée ≤ 1 ppm poids pour les métaux ; ≤ 100 ppb poids pour le Fe) ;
- 15 - enfin elles contiennent du soufre (< 2 ppm poids pour la fraction PI-150°C et < 10 ppm poids pour la fraction 150°C+) et de l'azote ($< 0,5$ ppm poids pour la fraction PI-150°C et < 5 ppm poids pour la fraction 150°C+) à des teneurs très inférieures aux limites requises pour une charge de vapocraqueur (≤ 500 ppm poids, de préférence ≤ 200 ppm poids pour S et N).

- Il apparait également que le mélange des deux fractions liquide, nommé PI+, présente également des teneurs très faibles en oléfines et en contaminants (en particulier en métaux, chlore, soufre, azote) rendant la composition compatible avec une unité de vapocraquage. Les fractions liquides PI-150°C et 150°C+ obtenues sont donc ensuite envoyées vers une
- 5 étape de vapocraquage où les fractions liquides sont craquée dans des conditions différentes (cf. tableau 7). Le mélange PI+ peut aussi être envoyé directement vers une étape de vapocraquage selon les conditions mentionnées dans le tableau 7.

Tableau 7 : conditions de l'étape de vapocraquage

Pression sortie fours	MPa abs	0,2
Température sortie four fractions PI-150°C	°C	800
Température sortie four fraction 150°C+	°C	790
Température sortie four fractions PI+	°C	795
Ratio Vapeur / fractions PI-150°C+	kg/kg	0,6
Ratio Vapeur / fraction 150°C+	kg/kg	0,8
Ratio Vapeur / fractions PI+	kg/kg	0,7
Temps de séjour four fractions PI-150°C	s	0,3
Temps de séjour four fractions 150°C+	s	0,3
Temps de séjour four fractions PI+	s	0,3

- Les effluents des différents fours de vapocraquage sont soumis à une étape de séparation permettant de recycler les composés saturés vers les fours de vapocraquage et d'obtenir les rendements présentés dans le tableau 8 (rendement = % de masse de produit par rapport à la masse de chacune des fractions en amont de l'étape de vapocraquage, noté % m/m).
- 10

Tableau 8 : rendements de l'étape de vapocraquage

Fractions		Fraction PI-150°C	Fraction 150°C+	Fraction PI+
H ₂ , CO, C ₁	% m/m	7,8	7,9	8,1
Ethylène	% m/m	33,7	34,2	34,8
Propylène	% m/m	18,3	18,6	19,0
Coupe C ₄	% m/m	14,6	14,8	15,1
Essence de pyrolyse	% m/m	19,8	19,4	18,8
Huile de pyrolyse	% m/m	5,7	5,1	4,2

- En considérant les rendements obtenus pour les différentes fractions liquides PI-150°C et 150°C+ (et leur mélange PI+) lors du procédé de traitement de l'huile de pyrolyse (cf. tableau 5), il est possible de déterminer les rendements globaux des produits issus de l'étape de vapocraquage par rapport à la charge initiale de type huile de pyrolyse de plastiques introduite à l'étape a) :
- 15

Tableau 9 : rendements globaux du procédé suivi de l'étape de vapocraquage

Fractions		Fraction PI-150°C	Fraction 150°C+	Fraction PI+
H ₂ , CO, C ₁	% m/m	2,2	5,6	8,0
Ethylène	% m/m	9,5	24,4	34,7
Propylène	% m/m	5,2	13,3	18,9
Coupe C ₄	% m/m	4,1	10,6	15,1
Essence de pyrolyse	% m/m	5,6	13,9	18,7
Huile de pyrolyse	% m/m	1,6	3,6	4,2

- Lorsque la fraction liquide PI+ est soumise à une étape de vapocraquage, le procédé selon l'invention permet d'atteindre des rendements massiques globaux en éthylène et en propylène respectivement de 34,7 % et 18,9 % par rapport à la quantité massique de charge de type huile de pyrolyse de plastiques initiale. Lorsque les fractions PI-150°C et 150°C+ sont envoyées à l'unité de vapocraquage séparément, le procédé selon l'invention permet d'atteindre des rendements massiques globaux en éthylène et en propylène respectivement de 33,9 % (= 9,5 + 24,4) et 18,5 % (= 5,2 + 13,3) par rapport à la quantité massique de charge de type huile de pyrolyse de plastiques initiale.
- De plus, l'enchaînement spécifique d'étapes en amont de l'étape de vapocraquage permet de limiter la formation de coke et d'éviter les problèmes de corrosion qui seraient apparus si le chlore n'avait pas été éliminé.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

- Dans cet exemple, l'étape de fractionnement inclut en plus d'une colonne de stripage une section de distillation de manière à obtenir une coupe diesel pouvant être intégrée directement à un pool diesel, c'est-à-dire répondant aux spécifications demandées pour un diesel et en particulier la spécification du T90 D86 à 360°C.

La charge à traiter est identique à celle décrite dans l'Exemple 1 (cf. tableau 2).

- Elle subit les étapes a) d'hydrogénation sélective, b) d'hydrotraitement et c) de séparation, opérées dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'Exemple 1. L'effluent liquide obtenu à l'issue de l'étape c) de séparation est envoyée vers une colonne de stripage, comme dans l'Exemple 1. A l'issue de la colonne de stripage, les deux fractions PI-150°C et 150°C+ sont obtenues, comme dans l'Exemple 1. Elles ont les mêmes caractéristiques que celles de l'Exemple 1 (cf. tableau 6). La fraction 150°C+ est envoyée vers une colonne de distillation où elle est distillée en deux coupes : une coupe 150-385°C et une coupe 385°C+. Le tableau 10 donne les rendements globaux des différentes fractions obtenues à l'issue des étapes c) de séparation et d) de fractionnement (qui comprend une colonne de stripage et une colonne de distillation).

Tableau 10 : rendements des différents produits obtenus après séparation et fractionnement

NH ₃ + H ₂ S	% m/m	0,35
Fraction C1-C4	% m/m	0,50
Fraction PI-150°C	% m/m	28,10
Fraction 150-385°C+	% m/m	60,90
Fraction 385°C+	% m/m	14,63

Le tableau 11 donne les caractéristiques des coupes 150-385°C et 385°C+, et les spécifications commerciales EN-590 d'un diesel.

- 5 Tableau 11 : caractéristiques des coupes 150-385°C et 385°C+ et spécifications commerciales EN-590

Caractéristiques	Unités	Coupe 150 - 385°C	Coupe 385°C+	Spécifications EN-590
Masse volumique @ 15°C	g/cm ³	0,824	0,844	0,820 – 0,845
Teneur en :				
Soufre	ppm poids	< 10	< 10	< 10
Azote	ppm poids	< 5	< 5	
Nombre de Cétane D613		55,4	-	> 51
Indice de Cétane D4737A		54,4	-	> 46
Aromatiques	% poids	2	2	< 11
Distillation Simulée D2887				
0	°C	152	377	
5	°C	160	381	
10	°C	171	383	
30	°C	216	391	
50	°C	263	398	
70	°C	318	404	
90	°C	369	420	
95	°C	380	426	
100	°C	390	429	
Distillation D86				
0	°C	181	402	
5	°C	187	403	
10	°C	193	396	
30	°C	225	389	
50	°C	262	384	
70	°C	305	387	
90	°C	344	394	
95	°C	355	398	< 360°C
100	°C	358	395	

Le tableau 11 montre que la coupe 150-385°C a les qualités requises pour être envoyées directement au pool diesel.

Exemple 3 (non conforme à l'invention)

Dans cet exemple, la charge hydrocarbonée de type huile de pyrolyse identique à celle utilisée dans l'exemple 1 est directement envoyée vers une étape de vapocraquage.

Les rendements massiques des différents produits obtenus sont calculés par rapport à la charge initiale (cf. Tableau 12)

Tableau 12 : rendements de l'étape de vapocraquage

H ₂ , CO, C ₁	% m/m	7,7
Ethylène	% m/m	33,1
Propylène	% m/m	18,0
Coupe C ₄	% m/m	14,4
Essence de pyrolyse	% m/m	20,3
Huile de pyrolyse	% m/m	6,5

Les rendements en éthylène et en propylène, obtenus après vapocraquage direct de l'huile de pyrolyse (procédé non conforme à l'invention) et présentés dans la tableau 12, sont inférieurs à ceux obtenus après vapocraquage d'une charge issue du traitement selon le procédé de l'invention de la même huile de pyrolyse de plastiques de l'Exemple 1 (cf. tableau 8), ce qui démontre l'intérêt du procédé selon l'invention. De plus, le traitement d'huile de pyrolyse directement dans un four de vapocraquage (Exemple 2) s'est traduit par une formation de coke accrue nécessitant un arrêt prématuré du four.