

PROCEDE DE TRAITEMENT D'HUILE DE PYROLYSE INCLUANT UN PREFRACTIONNEMENT

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention s'inscrit dans le domaine du recyclage de plastiques et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération (CSR). Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR incluant notamment un préfractionnement de la charge permettant d'extraire une coupe naphta, ladite coupe naphta étant par la suite soumise à un traitement permettant d'éliminer les impuretés spécifiquement contenues dans cette coupe en vue d'utiliser cette coupe notamment comme une charge pour un vapocraqueur pour produire des d'oléfines.

15 **TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les plastiques issus des filières de collecte et de tri ou les pneus recyclés ou encore les combustibles solides de récupération (CSR) peuvent subir une étape de pyrolyse afin de les valoriser. La pyrolyse consiste à chauffer avec ou sans catalyseur une charge contenant du plastique et/ou des pneus recyclés et/ou encore les CSR en l'absence d'oxygène, conduisant à la formation de trois produits principaux : une phase hydrocarbure liquide à température ambiante aussi appelée huile de pyrolyse, une phase gaz légère aussi appelée gaz de pyrolyse et un résidu solide aussi appelé char selon la terminologie anglo-saxonne.

La phase hydrocarbure liquide, l'huile de pyrolyse, peut être valorisée dans une unité de stockage de carburants essence, kérosène ou gazole.

Une autre voie de valorisation des huiles de pyrolyse est l'utilisation de ces huiles de pyrolyse 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 huiles de pyrolyse ont des impuretés à des teneurs souvent élevées et incompatibles avec un stockage direct dans une unité de stockage de carburants ou 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 (notamment dus à la présence de chlore), de cokage ou de désactivation

5 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. Les gommages et les insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse peuvent générer des problèmes de colmatage dans les procédés.

10 Une voie pour éliminer ces impuretés contenues dans les huiles de pyrolyse de plastiques et/ou de pneus est d'effectuer un hydrotraitement (HDT) en présence de catalyseurs. De tels procédés sont par exemples décrits dans WO2018/055555, WO2021/165178 ou encore WO2022/144235. Tous ces procédés ont en commun que l'intégralité de l'huile de pyrolyse est hydrotraitée (sans préfractionnement).

15 Or, les différentes impuretés qui sont contenues dans l'huile de pyrolyse et qu'on cherche à éliminer se trouvent en générale dans différentes fractions de cette huile. En effet, selon l'origine de l'huile de pyrolyse, l'huile peut avoir une gamme de points d'ébullition assez large (par exemple entre 40°C et 700°C). Certaines impuretés, notamment le chlore, le silicium ou encore les dioléfines et les monooléfines se trouvent en générale plutôt dans la fraction plus légère de l'huile (coupe naphta), alors que d'autres impuretés comme par exemples le soufre, l'azote et les métaux se concentrent plus dans les fractions plus lourdes de l'huile.

20 La présente invention propose d'adapter le type de traitement d'élimination des impuretés aux différentes fractions de l'huile en effectuant au préalable un préfractionnement. Elle vise notamment à produire une coupe naphta en vue d'utiliser cette coupe comme une charge pour un vapocraqueur pour produire des oléfines.

25 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 selon la terminologie anglo-saxonne) 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.

30 Bien qu'une coupe lourde de type distillat moyens puisse être envoyée vers une unité de vapocraquage, peu de raffineurs favorisent cette option. En effet, la coupe lourde a un BMCI élevé et contient par rapport à la coupe naphta plus de composés naphténiques, naphténo-aromatiques et aromatiques menant ainsi à un ratio C/H plus élevé. Ce ratio élevé est une cause de cokage dans le vapocraqueur, nécessitant ainsi des fours de vapocraquage dédiés à cette coupe. De plus, le vapocraquage d'une telle coupe lourde produit moins de produits

d'intérêts qui sont notamment l'éthylène et le propylène mais davantage d'essence de pyrolyse.

Il serait donc avantageux d'extraire la coupe naphta de l'huile de pyrolyse et d'éliminer les impuretés spécifiques qu'elle contient par un traitement dédié à cette coupe en vue d'utiliser
5 cette coupe comme une charge pour un vapocraqueur.

Des procédés de traitement d'huile de pyrolyse avec préfractionnement de l'huile de pyrolyse sont par exemple décrits dans WO2018/069794, EP4108737, WO2022/034287, US2022/340824, sans pour autant adapter le traitement d'une fraction à la nature des impuretés tel que proposé dans la présente invention.

10 Le document US2023/0013013 décrit un procédé de traitement de plastiques incluant une étape de pyrolyse permettant d'obtenir une huile de pyrolyse qui est ensuite fractionnée en une fraction comprenant du naphta et du diesel et une fraction gasoil sous vide (VGO pour Vacuum Gas Oil selon la terminologie anglo-saxonne). La fraction comprenant du naphta et du diesel est ensuite soumise à trois étapes d'hydrotraitement consécutives, une première permettant
15 d'éliminer les dioléfines, une deuxième permettant d'éliminer les monooléfines et une troisième permettant d'éliminer les soufre et l'azote. Ce document décrit également la possibilité d'un préfractionnement en 3 fractions, une fraction naphta, une fraction diesel et une fraction gasoil sous vide. La fraction naphta et la fraction diésel sont ensuite indépendamment soumises en parallèle aux trois étapes d'hydrotraitement décrites ci-dessus. La fraction gasoil sous vide
20 quant à elle peut être soumise à une étape d'hydrodémétallation ou une étape de désasphaltage par solvant. Ce document vise la production de carburants.

Le document WO2022/144491 décrit un procédé de traitement d'une huile de pyrolyse comprenant une étape de stripage qui permet de séparer l'huile en une coupe distillat comprenant des dioléfines et du naphta et une coupe plus lourde. La coupe distillat est ensuite
25 soumise à un hydrotraitement permettant d'éliminer les dioléfines, puis soumise à une distillation afin de récupérer au moins une coupe naphta qui est de nouveau hydrotraitée afin de fournir une coupe naphta qui convient pour un vapocraqueur. Les autres coupes peuvent être mélangées avec du pétrole brut et traitées ultérieurement dans une raffinerie de pétrole.

Le procédé selon l'invention propose d'extraire une coupe naphta par préfractionnement,
30 puis d'effectuer l'élimination des impuretés contenues dans cette coupe très réactive par un traitement d'hydrogénation sélective puis par un traitement d'hydrogénation, suivi éventuellement par un hydrotraitement adapté.

Le préfractionnement permet d'extraire une coupe naphta issue d'une huile de pyrolyse et compatible en intervalle de distillation avec le fonctionnement d'un four de vapocraquage mais aussi de concentrer certaines impuretés néfastes pour l'unité de vapocraquage (oléfines, dioléfines, composés chlorés et silicés) en vue de leur traitement. Le traitement par
5 le procédé selon l'invention permet d'abattre une grande partie des impuretés concentrées dans la coupe naphta et de la rendre compatible avec une utilisation au vapocraqueur.

Le procédé selon l'invention permet d'atteindre les cibles de pureté indiquées tout en maîtrisant les forts exothermes réactionnels engendrés par la concentration des monooléfines/dioléfines au sein de cette coupe plus légère (coupe naphta), notamment par
10 l'adaptation du nombre de lits catalytiques, et l'injection d'un flux diluant liquide et/ou gazeux (coupe naphta hydrotraitee, flux gazeux riche en hydrogène) si nécessaire. La coupe naphta est notamment soumise à une étape d'hydrogénation sélective permettant d'éliminer notamment les dioléfines, puis à une étape d'hydrogénation permettant d'éliminer notamment le silicium et le chlore et les monooléfines. Selon la teneur des impuretés
15 contenues dans la coupe naphta hydrogéné, elle peut ensuite être soumise à une étape d'hydrotraitement permettant d'éliminer notamment le soufre et l'azote. La coupe naphta ainsi traitée répond aux spécifications d'une charge pour vapocraqueur.

Le traitement de la fraction légère de l'huile de pyrolyse (coupe naphta) et non de sa globalité permet également d'adoucir les conditions opératoires (pression partielle
20 d'hydrogène, température, ...). A vitesse volumique horaire identique par rapport à une unité qui traiterait l'intégralité de l'huile de pyrolyse, un gain sur la capacité de l'unité est réalisé ainsi que sur le prix d'investissement et l'empreinte au sol.

Grâce au préfractionnement, certaines impuretés particulièrement néfastes pour l'unité de vapocraquage se retrouvent d'avantage concentrées dans la fraction légère naphta. A
25 l'inverse, ces mêmes composés se trouvent déconcentrés de la ou les coupes plus lourde(s), ce qui favorise leur traitement dans des unités aval. Elle(s) contien(nen)t en général pas ou peu de dioléfines. De plus, elle(s) contien(nen)t moins de composés chlorés et de composés silicés que la coupe naphta. La ou les coupe(s) lourde(s) peu(ven)t donc être soumise(s) à des traitements ultérieurs spécifiquement adaptés, de type hydrotraitement, puis
30 hydrocraquage, ou craquage catalytique en lit fluidisé, optionnellement en co-processing avec des charges d'origine fossile ou biosourcée. Le procédé selon l'invention offre donc de la flexibilité quant à l'usage des fractions les plus lourdes de l'huile de pyrolyse.

Un autre avantage de l'invention est 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. Ces risques de bouchage et/ou de corrosion sont notamment diminués par une étape de séparation impliquant un lavage par une solution aqueuse. Cette étape de lavage/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 sous forme HCl notamment lors de l'étape d'hydrogénation puis dissolution dans l'eau, et les ions ammonium, générés par l'hydrogénation des composés azotés sous forme de NH_3 lors de l'étape d'hydrogénation et/ou d'hydrotraitement et/ou apportés par injection d'une amine lorsque la teneur en composés chlorés est élevée, puis dissolution dans l'eau.

10 RESUME DE L'INVENTION

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape de préfractionnement de la charge pour obtenir une coupe naphta et au moins une coupe plus lourde,
- b) une étape d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle alimentée par ladite coupe naphta et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température moyenne entre 100 et 260°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 hydrogéné sélectivement,
- c) une étape d'hydrogénation mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrogénation, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrogénation, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant alimentée au moins par ledit effluent hydrogéné sélectivement issu de l'étape b) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant mise en œuvre à une température moyenne entre 180 et 380°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 hydrogéné,
- d) optionnellement une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape c) et un flux gazeux

comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 200 et 400°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'hydrotraité ;

- 5 e) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrogéné issu de l'étape c) ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape d) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée dans une section de séparation à une température entre 20 et 300°C, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et une coupe naphta débarrassée de ses impuretés.

Selon une variante, le procédé comprend l'étape d) d'hydrotraitement.

- 10 Selon une variante, la coupe naphta obtenue à l'étape e) est au moins en partie envoyée dans une unité de vapocraquage.

Selon une variante, le vapocraquage est réalisé dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C et à une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa relatif en présence de vapeur d'eau.

- 15 Selon une variante, un diluant liquide et/ou gazeux est injecté dans l'étape b), c) et/ou d).

Selon une variante, le diluant liquide est une partie de la coupe naphta obtenue à l'étape e) et le diluant gazeux est l'effluent gazeux obtenu à l'étape e).

- 20 Selon une variante, le procédé comprend au moins une étape de prétraitement de la charge ou de la coupe naphta obtenue à l'étape a), ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre avant ou après l'étape a) de préfractionnement et en amont de l'étape b) d'hydrogénation sélective et comprend une étape d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou
- 25 une étape de stripage gazeux.

Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrogénation sélective de l'étape b) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.

- 30 Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrogénation de l'étape c) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs

mélanges et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant soit au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB, soit au moins un élément du groupe VIII.

Selon une variante, ledit un catalyseur d'hydrotraitement de l'étape d) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs
5 mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.

Selon une variante, la charge est constituée d'une huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération.

Selon une variante, ladite étape a) de préfractionnement est effectuée de manière à obtenir
10 ladite coupe naphta et au moins une coupe distillats moyens et une coupe gazole sous vide.

Selon une variante, au moins une partie de ladite coupe lourde, ou de ladite coupe distillats moyens et/ou de ladite coupe gazole sous vide est réintroduite dans l'étape c) et/ou d).

Selon une variante, au moins une partie de ladite coupe lourde, ou de ladite coupe distillats moyens et/ou de ladite coupe gazole sous vide est soumise à une étape d'hydrotraitement
15 dédiée, dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ladite coupe lourde, ou ladite une coupe distillats moyens et/ou ladite coupe gazole sous vide et un flux gazeux comprenant de
20 l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne 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 lourd d'hydrotraité.

Selon une variante, au moins une partie de l'effluent lourd hydrotraité est envoyée dans une
25 étape d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée au moins par ledit effluent lourd hydrotraité et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle
30 d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 480°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

Selon une autre variante, au moins une partie de ladite coupe lourde, ou de ladite coupe distillats moyens et/ou de ladite coupe gazole sous vide, ou de l'effluent lourd hydrotraité est envoyé dans une étape de craquage catalytique en lit fluidisé mise en œuvre dans une section réactionnelle de craquage catalytique en lit fluidisé dans un réacteur sensiblement vertical soit en mode ascendant soit en mode descendant en présence d'un catalyseur de zéolite à une température de réacteur comprise entre 450°C et 600°C avec un temps de contact dans le réacteur inférieur à 1 minute.

L'invention concerne également un produit obtenu par le procédé selon l'invention.

Selon une variante, le produit comprend une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 0 et 70 % poids.

Dans la suite du texte, on entend par « huile de pyrolyse » une huile issue de la pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR, sauf indication contraire. Lorsque la provenance de l'huile de pyrolyse est importante, son origine est ajoutée (par exemple huile de pyrolyse *de pneus*).

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.

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

Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètre pour une étape donnée tels que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisés seul ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température préférées.

Dans la suite, des modes de réalisation particuliers et/ou préférés 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.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide,

81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII (ou VIIIB) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

La teneur en métaux est mesurée par fluorescence X.

DESCRIPTION DETAILLEE

5 La charge

Selon l'invention, la charge comprend une huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneu et/ou de combustibles solides de récupération.

Les déchets plastiques sont généralement des mélanges de plusieurs polymères. La charge utilisée dans le procédé selon l'invention peut comprendre seul ou en mélange du
10 polyéthylène (basse et/ou haute densité), du polypropylène, du polyéthylène téréphtalate, du polychlorure de vinyle et du 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
15 provenant par exemple des ordures ménagères.

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

20 Les combustibles solides de récupération (CSR), aussi appelés « refuse derived fuel » (RDF), ou encore « solid recovered fuels » (SRF) selon la terminologie anglo-saxonne, sont des déchets non dangereux solides préparés en vue d'une valorisation énergétique, qu'ils proviennent de déchets ménagers et assimilés, de déchets d'activités économiques ou de déchets de construction démolition. Les CSR sont généralement un mélange de n'importe
25 quel déchet combustible tel que des pneus usés, des sous-produits alimentaires (graisses, farines animales, etc.), des déchets de viscose et de bois, des fractions légères issues de déchiqueteuses (par exemple de véhicules usagés, d'équipements électriques et électroniques (DEEE), des déchets ménagers et commerciaux, des résidus du recyclage de divers types de déchets, dont de certains déchets municipaux, les déchets plastiques,
30 textiles, bois entre autres. Les CSR contiennent en général des déchets plastiques.

L'huile de pyrolyse comprise dans la charge, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, est issue d'une étape de pyrolyse d'une charge contenant des pneus, du ou des plastique(s) et/ou des CSR dans une unité de pyrolyse.

L'étape de pyrolyse peut être effectuée par un traitement de pyrolyse thermique, catalytique ou encore être préparée par hydropyrolyse (pyrolyse en présence d'un catalyseur et d'hydrogène).

5 L'étape de pyrolyse est généralement effectuée à une température comprise entre 250°C et 750°C. L'étape de pyrolyse peut être opérée dans des conditions plus ou moins sévères.

L'étape de pyrolyse à faible sévérité est effectuée à une température comprise entre 250°C et 450°C, de préférence comprise entre 275°C et 425°C, et de manière particulièrement préférée comprise entre 300°C et 400°C. L'étape de pyrolyse à faible sévérité produit des huiles de pyrolyse riches en mono- et dioléfinés ainsi qu'une quantité significative
10 d'aromatiques, et qui peuvent inclure des composés chlorés.

L'étape de pyrolyse à haute sévérité est effectuée à une température comprise entre 450°C et 750°C, de préférence comprise entre 500°C et 700°C, et de manière particulièrement préférée comprise entre 550°C et 650°C. L'étape de pyrolyse à haute sévérité produit des huiles de pyrolyse riches en aromatiques, et qui peuvent inclure des composés chlorés.

15 L'unité de pyrolyse peut comprendre un ou plusieurs réacteurs configurés pour convertir la charge en produits en phase gazeuse et en phase liquide (par exemple simultanément). Le ou les réacteurs peuvent contenir un ou plusieurs lits de matériaux inertes ou de catalyseurs de pyrolyse comprenant du sable, de la zéolite ou des combinaisons de ceux-ci. Généralement, le catalyseur de pyrolyse est capable de transférer de la chaleur aux
20 composants soumis au processus de pyrolyse dans l'unité de pyrolyse.

L'unité de pyrolyse peut comprendre un ou plusieurs équipements, par exemple une ou plusieurs extrudeuses chauffées, un four rotatif chauffé, des réacteurs de type réservoir chauffés, des récipients chauffés vides, des surfaces chauffées fermées où la charge coule le long de la paroi, des récipients entourés de fours ou de fours ou d'autres équipements
25 offrant une surface chauffée.

Dans un ou plusieurs modes de réalisation de l'unité de pyrolyse, un gaz de purge est utilisé dans tout ou partie du ou des étages de pyrolyse pour améliorer le craquage des plastiques, produire des produits de valeur, fournir une alimentation pour le vapocraquage, ou des combinaisons de ceux-ci. Le gaz de purge peut comprendre de l'hydrogène (H₂), de l'azote
30 (N₂), de la vapeur, des gaz produits ou des combinaisons de ceux-ci.

L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, a généralement une gamme de points d'ébullition comprise entre 40°C et 1000°C, de préférence comprise entre 45 et 650°C, de manière préférée comprise entre 45°C et 550°C.

La densité de l'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, a généralement une densité, mesurée à 15°C selon la méthode ASTM D4052, comprise entre 0,75 et 1,05 g/cm³, de préférence comprise entre 0,75 et 0,95 g/cm³.

5 L'huile de pyrolyse, avantageusement sous forme liquide à température ambiante, comprend en particulier un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines (n- et i-paraffines), des oléfines (mono- et/ou dioléfinés), des naphthènes et des aromatiques. En particulier, selon l'origine de la charge traitée par l'unité de pyrolyse, l'huile de pyrolyse peut comprendre jusqu'à 70% poids en paraffines, jusqu'à 90 % poids en naphthènes, jusqu'à 90 % poids en oléfines et jusqu'à 90 % poids en aromatiques, étant entendu que la somme des
10 paraffines, des naphthènes, des oléfines et des aromatiques est égale à 100 % poids des composées hydrocarbonés.

L'huile de pyrolyse peut comprendre des dioléfinés. La teneur en dioléfinés est communément déterminée indirectement comme l'indice d'anhydride maléique (ou MAV pour Maleic Anhydrid Value selon la terminologie anglo-saxonne). La méthode est basée sur
15 la réaction d'addition de Diels-Alder entre les dioléfinés conjugués et l'anhydride maléique. La méthode de détermination de la MAV est décrite dans 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 MAV est exprimée en mg d'anhydride maléique ayant réagi avec 1 g d'échantillon (mg/g). La
20 MAV varie entre 5 et 100 mg/g dans les huiles de pyrolyse.

L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, peut contenir une partie des composés d'origine biologique, comme par exemple une huile de pyrolyse de pneus qui est produite à partir des élastomères de type caoutchoucs naturels, ou une huile de pyrolyse de plastiques et/ou CSR produite(s) à partir de déchets plastiques et/ou CSR
25 pouvant contenir, de manière minoritaire, de la biomasse provenant par exemple des ordures ménagères. La teneur de carbone biologique (selon la méthode analytique de radiocarbone d'isotope C¹⁴ selon ASTM D6866) peut être comprise entre 0 et 70 % poids, de préférence comprise entre 0,1 et 60 % poids par rapport au poids total de l'huile de pyrolyse. Dans le cas d'une huile de pyrolyse de pneus, celle-ci peut comprendre une teneur de
30 carbone biologique (selon la méthode analytique de radiocarbone d'isotope C¹⁴ selon ASTM D6866) comprise entre 20 et 70 % poids, de préférence comprise entre 30 et 60 % poids par rapport au poids total de l'huile de pyrolyse. Cela permet d'incorporer une composition biologique dans les produits du procédé selon l'invention.

L'huile de pyrolyse peut comprendre, et le plus souvent comprend, en outre des impuretés
35 comme des métaux, notamment du fer, du silicium, des composés halogénés, notamment

des composés chlorés. Ces impuretés peuvent être présentes à des teneurs élevées, par exemple jusqu'à 500 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids, et même 5000 ppm poids, d'éléments halogène (notamment du chlore mais aussi du brome, du fluor ou de l'iode) apportés par des composés halogénés, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 700 ppm poids ou encore entre 1 et 500 ppm poids d'éléments halogène. L'huile de pyrolyse peut contenir jusqu'à 500 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids et même 5000 ppm poids d'élément chlore apportés par des composés chlorés, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 700 ppm poids ou encore entre 1 et 500 ppm poids d'élément chlore. L'huile de pyrolyse peut contenir jusqu'à 50 ppm poids ou encore 100 ppm poids d'élément brome apportés par des composés bromés, et généralement entre 1 et 100 ppm poids ou entre 1 et 50 ppm poids d'élément brome.

L'huile peut comprendre jusqu'à 200 ppm poids, voire 1500 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques, et généralement entre 1 et 200 ppm poids ou entre 1 et 1500 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques. Les métaux alcalins, les alcalino-terreux, les métaux de transition, les métaux pauvres et les métalloïdes peuvent être assimilés aux contaminants de nature métallique, appelés métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques. De manière particulière, les métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques comprennent du silicium, du fer ou ces deux éléments. L'huile de pyrolyse peut notamment comprendre jusqu'à 200 ppm poids ou encore 1000 ppm poids de silicium, et généralement entre 1 et 200 ppm poids ou entre 1 et 1000 ppm poids ou encore entre 1 et 500 ppm poids de silicium. L'huile de pyrolyse peut notamment comprendre jusqu'à 50 ppm poids ou encore 100 ppm poids de fer, et généralement entre 1 et 50 ppm poids ou entre 1 et 100 ppm poids de fer. L'huile de pyrolyse peut également comprendre du phosphore, du sodium, du calcium, du potassium et du magnésium.

L'huile de pyrolyse peut également comprendre d'autres impuretés comme des hétéroéléments apportés notamment par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés, à des teneurs généralement inférieures à 40000 ppm poids d'hétéroéléments et de préférence inférieures à 15500 ppm poids d'hétéroéléments, et généralement entre 1 et 40000 ppm poids ou entre 1 et 15500 ppm poids d'hétéroéléments. Les composés soufrés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 15000 ppm poids et de préférence inférieure à 10000 ppm poids, et généralement entre 1 et 15000 ppm poids ou entre 1 et 10000 ppm poids de composés soufrés. Les composés oxygénés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 15000 ppm poids et de préférence inférieure à 10000 ppm poids, et généralement entre 1 et 15000 ppm poids ou entre 1 et 10000 ppm poids de composés oxygénés.

Les composés azotés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 10000 ppm poids et de préférence inférieure à 5000 ppm poids, et généralement entre 1 et 10000 ppm poids ou entre 1 et 5000 ppm poids de composés azotés.

5 Les teneurs en composés soufrés, oxygénés et/ou azotés dépendent souvent de l'origine de la charge traitée. Ainsi, les huiles de pyrolyse de pneus contiennent généralement plus d'hétéroéléments que les huiles de pyrolyse de plastiques, notamment des composés soufrés.

10 L'huile de pyrolyse peut également comprendre d'autres impuretés comme des métaux lourds tels que le mercure, l'arsenic, le zinc et le plomb, par exemple jusqu'à 100 ppb poids ou encore 200 ppb poids de mercure ou d'arsenic, et généralement entre 1 et 200 ppb poids ou entre 1 et 100 ppb poids de métaux lourds.

15 La charge du procédé selon l'invention comprend au moins une huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneu et/ou de combustibles solides de récupération, et ceci dans n'importe quelle proportion. Ladite charge peut être constituée uniquement d'huile(s) de pyrolyse. De préférence, ladite charge comprend au moins 50% poids, de manière préférée entre 70 et 100% poids, d'huile de pyrolyse par rapport au poids total de la charge, c'est-à-dire de préférence entre 50 et 100% poids, de manière préférée entre 70% et 100% poids de d'huile de pyrolyse.

20 La charge du procédé selon l'invention peut en outre comprendre, à une faible teneur, typiquement entre 1% et 50% poids de la charge, voire entre 1% et 30% ou entre 1 et 10% poids, en plus de l'huile de pyrolyse, une charge pétrolière conventionnelle ou une charge issue de la conversion de la biomasse qui est alors co-traitée avec l'huile de pyrolyse de la charge.

25 La charge pétrolière conventionnelle peut avantageusement être une coupe ou un mélange de coupes de type naphta, gazole ou gazole sous vide.

30 La charge issue de la conversion de la biomasse peut avantageusement être choisie parmi les huiles végétales, les huiles d'algues ou algales, les huiles de poissons, les huiles alimentaires usagées, et les graisses d'origine végétale ou animale ; ou des mélanges de telles charges. Lesdites huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux choisis parmi le colza, le tournesol, le soja, le palmier, l'olive, la noix de coco, le coprah, le ricin, le coton, les huiles d'arachides, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation, cette liste n'étant pas limitative. Lesdites graisses animales sont

avantageusement choisies parmi le lard et les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration. Les huiles de fritures, les huiles animales variées comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux peuvent également être utilisées. La charge issue de la conversion de la biomasse peut également avantageusement
5 être choisi parmi les esters méthyliques d'acides gras d'origine végétale et/ou animale ou encore des esters méthyliques d'acides gras de huiles végétales alimentaires usagées.

La charge issue de la conversion de la biomasse peut également être choisie parmi des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques de biomasse, tel que des huiles qui sont produits à partir de la biomasse, en particulier de la biomasse
10 lignocellulosique, avec diverses méthodes de liquéfaction, telles que la liquéfaction hydrothermale ou la pyrolyse. Le terme «biomasse» fait référence à un matériau dérivé d'organismes récemment vivants, qui comprend les plantes, les animaux et leurs sous-produits. Le terme «biomasse lignocellulosique» désigne la biomasse dérivée de plantes ou de leurs sous-produits. La biomasse lignocellulosique est composée de polymères
15 glucidiques (cellulose, hémicellulose) et d'un polymère aromatique (lignine).

La charge issue de la conversion de la biomasse peut également avantageusement être choisie parmi des charges issues de l'industrie papetière.

Etape de prétraitement (optionnelle)

20 Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de prétraitement qui peut être effectuée avant ou après l'étape a) de préfractionnement et en amont de l'étape b) d'hydrogénation sélective.

Ainsi, selon le mode de réalisation d'effectuer le prétraitement avant l'étape a) de préfractionnement, la charge comprenant une huile de pyrolyse peut avantageusement être
25 prétraitée dans une étape optionnelle de prétraitement, pour obtenir une charge prétraitée qui alimente l'étape a) de préfractionnement.

Selon le mode de réalisation d'effectuer le prétraitement après l'étape a) de préfractionnement, la coupe naphta issue de l'étape de préfractionnement peut
30 avantageusement être prétraitée dans une étape optionnelle de prétraitement, préalablement à l'étape b) d'hydrogénation sélective, pour obtenir une coupe naphta prétraitée qui alimente l'étape b) d'hydrogénation sélective.

L'étape de prétraitement peut également être effectuée sur au moins une coupe lourde. Lorsque l'étape de prétraitement est effectuée sur au moins une coupe lourde, elle est réalisée de façon indépendante de l'étape de prétraitement de la coupe naphta.

Selon une variante, cette étape optionnelle de prétraitement permet de diminuer la quantité de contaminants et en particules solides. Cette étape optionnelle de prétraitement permet notamment l'élimination de sédiments qui peuvent se former du fait du caractère instable des huiles de pyrolyses et/ou d'un problème de compatibilité entre deux charges différentes.

- 5 Ladite étape optionnelle de prétraitement peut être mise en œuvre par n'importe quelle méthode connue par l'homme du métier permettant de diminuer la quantité de contaminants. Elle peut notamment comprendre une étape d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape
- 10 de stripage gazeux.

L'étape optionnelle de prétraitement est avantageusement mise en œuvre à une température entre 20 et 400°C, de préférence entre 40 et 350°C, et à une pression entre 0,15 et 10,0 MPa abs, de préférence entre 0,2 et 7,0 MPa abs.

- 15 Selon une variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre dans une section d'adsorption opérée en présence d'au moins un adsorbant. L'adsorbant peut être choisie parmi une zéolithe, du charbon actif, une argile, une silice ou une alumine. 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 VIB, VIIB et VIII.

- 20 Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre dans une section de lavage avec une solution aqueuse, par exemple de l'eau ou une solution acide ou basique, ou encore avec un solvant organique. Cette section de lavage peut comporter des équipements permettant de mettre en contact la charge, ou la coupe naphta et/ou au moins une coupe lourde obtenues après le pré-fractionnement, avec la solution
- 25 aqueuse et de séparer les phases de manière à obtenir la charge ou une coupe prétraitée d'une part et la solution aqueuse comprenant des impuretés d'autre part. Parmi ces équipements, il peut y avoir par exemple un réacteur agité, un décanteur, un mélangeur-décanteur et/ou une colonne de lavage à co- ou contre-courant.

- 30 Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par filtration. L'étape de filtration permet d'éliminer les solides inorganiques, des sédiments et/ou des fines contenus dans la charge, ou la coupe naphta et/ou au moins une coupe lourde obtenues après le pré-fractionnement, notamment les métaux, les oxydes métalliques et les chlorures métalliques. On utilise généralement un filtre dont la taille (par exemple le diamètre ou diamètre équivalent) des pores est inférieure à 25 µm, de préférence inférieure ou égale à

- 10 μm , de manière encore plus préférée inférieure ou égale à 5 μm . On peut également utiliser une série de filtres avec différentes tailles de pores, notamment une série de filtres ayant des tailles de pores décroissantes dans le sens de la circulation de la charge. Ces médias filtrants sont bien connus pour des utilisations industrielles. Les filtres à cartouche, les filtres auto-nettoyants, sont par exemple adaptés.
- Selon une variante, des adjuvants de filtration, par exemple des terres de diatomées, peuvent être utilisées dans le système de filtration, en ensemencement, c'est-à-dire en suspension dans la charge ou en précouche (coating selon la terminologie anglo-saxonne) sur le filtre.
- 10 Quel que soit les filtres, en particulier avec adjuvants, on peut utiliser deux filtres en parallèle pour faire le décolmatage et la maintenance sur un, pendant que l'autre est en opération.

Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par centrifugation, par décantation ou encore par séparation électrostatique.

- Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par stripage gazeux, réduisant ainsi la teneur en oxygène dans la charge. L'extraction de gaz peut éliminer l'oxygène (O_2) qui peut être dissous dans la charge, ou la coupe naphta et/ou au moins une coupe lourde obtenues après le pré-fractionnement, réduisant ainsi la probabilité de formation de radicaux libres conduisant à la polymérisation dans les étapes en aval. Le procédé implique généralement la mise en contact de la charge, ou la coupe naphta et/ou au moins une coupe lourde obtenues après le pré-fractionnement, avec un gaz d'extraction (par exemple H_2 , N_2 ou un mélange de ceux-ci), transférant ainsi au moins une partie de l'oxygène dissous de la charge ou la coupe au gaz d'extraction, suivi de la séparation du gaz d'extraction de la charge ou la coupe. Tout H_2 dissous restant dans la charge, ou la coupe naphta et/ou au moins une coupe lourde obtenues après le pré-fractionnement, après l'étape d'extraction du gaz n'est pas un problème, compte tenu des étapes d'hydrogénation effectuées en aval.

Ladite étape optionnelle de prétraitement comprend généralement un ou plusieurs, de préférence plusieurs traitements décrits ci-dessus.

30 Etape a) de préfractionnement

Le procédé selon l'invention comprend une étape a) de préfractionnement de la charge, éventuellement prétraitée, pour obtenir une coupe naphta et au moins une coupe lourde.

On entend par « coupe naphta » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition généralement inférieur ou égal à 175°C, en particulier entre 45 et 175°C.

On entend par « coupe lourde » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition généralement supérieur à 175°C. La coupe lourde peut inclure des distillats moyens tels qu'une coupe diesel et/ou une coupe kérosène. Elle peut aussi comprendre des composés plus lourds tels qu'un gazole sous vide (ou VGO pour vacuum gas oil selon la terminologie anglo-saxonne). La coupe kérosène a généralement des points d'ébullition initiaux et finaux dans un intervalle allant d'environ de 175 à 250°C et la coupe diesel a généralement des points d'ébullition initiaux et finaux compris dans un intervalle allant d'environ de 250°C à 370°C. Quant à la coupe gazole sous vide, elle a généralement des points d'ébullition supérieure à 370°C.

Selon la destination ou l'utilisation des coupes issues de l'étape de préfractionnement, l'homme du métier ajustera les points de coupes dans les opérations de stripage et/ou de distillation. Par exemple, il peut être nécessaire d'ajuster le point final de la coupe naphta à 150, 175, 180 ou 200°C, voire 250°C.

L'étape de préfractionnement peut être effectuée de manière à obtenir une coupe naphta et une (seule) coupe lourde. Elle peut aussi être effectuée de manière à obtenir une coupe naphta, une coupe distillats moyens et une coupe gazole sous vide. La coupe distillat moyens peut en plus être fractionnée en une coupe kérosène et en une coupe diesel.

L'étape de préfractionnement 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 de préfractionnement peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier, telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs séparateur(s) (ballon(s)), et/ou une ou plusieurs colonne(s) de stripage, et/ou une colonne de distillation, ce ou ces séparateur(s) (ballon(s)) et/ou colonnes pouvant optionnellement être alimenté(s) par un gaz de stripage, par exemple un flux de gaz riche en hydrogène. De préférence, l'étape de préfractionnement met en œuvre une colonne de distillation.

Les impuretés contenues dans l'huile de pyrolyse de départ ne sont pas réparties de la même manière dans les différentes coupes après le préfractionnement. La coupe naphta contient généralement la majorité des dioléfinés, des monooléfinés, des composés chlorés et des composés silicés. Quant à la coupe lourde, elle ne contient en général pas ou très peu de dioléfinés. De plus elle contient moins de composés chlorés et de composés silicés que la

coupe naphta. Cependant, les impuretés à base de soufre et/ou d'azote sont généralement concentrées dans la coupe lourde.

Etape b) d'hydrogénation sélective

- Selon l'invention, le procédé comprend une étape b) d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle alimentée par ladite coupe naphta, et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température moyenne entre 100 et 260°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 hydrogéné sélectivement.
- 10 L'étape d'hydrogénation sélective est réalisée dans des conditions de pression en hydrogène et de température permettant de maintenir ladite coupe naphta en phase liquide et avec une quantité d'hydrogène soluble juste nécessaire à une hydrogénation sélective des dioléfines présentes dans ladite coupe naphta. L'hydrogénation sélective des dioléfines 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 des étapes c) et d) en aval. Ladite étape d'hydrogénation sélective permet d'obtenir un effluent hydrogéné sélectivement, c'est-à-dire un effluent à teneur réduite en oléfines, en particulier en dioléfines, de préférence exempt de dioléfines.

- 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 moyenne entre 100 et 260°C, de préférence entre 110 et 250°C, de manière préférée entre 120 et 220°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. de manière préférée entre 1,5 et 8,0 MPa abs. et de manière très préférée entre 2,0 et 6,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 5,0 h⁻¹, et de manière très préférée entre 0,3 et 3,0 h⁻¹.

- Selon l'invention, la « température moyenne » d'une section réactionnelle correspond à la Weight Average Bed Temperature (WABT) selon le terme anglo-saxon consacré, bien connue de l'Homme du métier. La température moyenne est avantageusement déterminée en fonction des systèmes catalytiques, des équipements, de la configuration de ceux-ci, utilisés. La température moyenne (ou WABT) est calculée de la manière suivante :

$$WABT = (T_{\text{entrée}} + T_{\text{sortie}})/2$$

avec T_{entrée} : la température du flux en entrée de la section réactionnelle et T_{sortie} : la température de l'effluent en sortie de section réactionnelle. Sauf indication contraire, la

« température moyenne » d'une section réactionnelle est donnée à des conditions de début de cycle.

La vitesse volumique horaire (VVH) est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de la charge (coupe naphta ici) par le volume de catalyseur(s).

- 5 La quantité du flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H_2), alimentant ladite section réactionnelle de l'étape b), est avantageusement telle que la couverture en hydrogène est comprise entre 1 et 200 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge (Nm^3/m^3), de préférence entre 1 et 150 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge (Nm^3/m^3), de manière préférée entre 5 et 100 Nm^3 d'hydrogène par m^3 de charge (Nm^3/m^3).
- 10 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 la charge (coupe naphta ici), sans tenir compte d'une fraction recyclée, à 15°C (en normaux m^3 , noté Nm^3 , de H_2 par m^3 de charge).

Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle de l'étape

- 15 b), peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé issu en particulier de l'étape e) de séparation.

Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape d'hydrogénation sélective comprend entre 1 et 5 réacteurs. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la section réactionnelle comprend entre 2 et 5 réacteurs, qui fonctionnent en mode permutable,

20 appelé selon le terme anglais « PRS » pour Permutable Reactor System ou encore « lead and lag ». L'association d'au moins deux réacteurs en mode 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.

- 25 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.

- 30 La fonction hydro-déshydrogénante comprend en particulier au moins un élément du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, et/ou au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi parmi 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
5 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, le catalyseur d'hydrogénation sélective comprend 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
10 (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 parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis parmi
15 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 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
20 avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃, 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 par exemple une alumine γ (gamma) ou η (éta).

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

Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrogénation sélective tel que décrit plus haut comprend en outre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Un tel catalyseur est souvent désigné par le terme "catalyseur additif". Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé
30 comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

De manière préférée, l'étape d'hydrogénation sélective peut mettre en œuvre en amont du ou
35 des catalyseurs d'hydrogénation sélective au moins un lit de garde contenant des adsorbants

de type alumine, silice-alumine, zéolithe et/ou charbon actif contenant éventuellement des métaux du groupe VIB et/ou VIII dans la section d'hydrogénation sélective. On peut également utiliser une série de lits de garde avec des particules de différents diamètres, notamment une série de lit de garde ayant des diamètres décroissants dans le sens de la circulation de la charge (aussi appelé « grading » selon la terminologie anglo-saxonne).

La teneur en impuretés, en particulier en dioléfinés, de l'effluent hydrogéné sélectivement obtenu à l'issue de l'étape d'hydrogénation sélective est réduite par rapport à celle des mêmes impuretés, en particulier des dioléfinés, comprises dans la coupe naphta obtenue après le pré-fractionnement. L'étape a) d'hydrogénation sélective permet de convertir au moins 60% et de préférence au moins 70% des dioléfinés contenues dans la coupe naphta. L'effluent hydrogéné sélectivement, obtenu à l'issue de l'étape b) d'hydrogénation sélective, est envoyé au moins en partie et de préférence en totalité, de préférence directement, vers l'étape c) d'hydrogénation.

15 Etape c) d'hydrogénation

Selon l'invention, le procédé comprend une étape c) d'hydrogénation mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrogénation, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrogénation, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant alimentée au moins par ledit effluent hydrogéné sélectivement issu de l'étape b) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant mise en œuvre à une température moyenne entre 180 et 380°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 hydrogéné.

L'étape c) est notamment effectuée dans des conditions de pression en hydrogène et de température permettant d'effectuer l'hydrodémétallation d'au moins une partie des métaux, notamment la rétention du silicium, et l'hydrodéchloration en éliminant au moins une partie, et de préférence la totalité du chlore. Elle permet également d'hydrogéner les monooléfinés. Cette étape permet de limiter la désactivation catalytique de la section réactionnelle de l'étape d) d'hydrotraitement en aval lorsqu'elle est présente.

L'homme du métier comprend aisément que, dans l'étape c) d'hydrogénation, on effectue des réactions d'hydrogénation telles que décrites ci-dessus mais parallèlement aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration et

d'hydrodézazotation, même si ces réactions sont plutôt favorisées dans l'étape d) d'hydrotraitement étant généralement effectuée à plus haute température.

Ladite section réactionnelle met en œuvre une hydrogénation en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation, avantageusement à une température moyenne (ou WABT telle
5 que définie ci-dessous) entre 180 et 380°C, de préférence entre 200 et 350°C, et de manière particulièrement préférée entre 240 et 330°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs, de manière préférée entre 1,5 et 8,0 MPa abs. et de manière très préférée entre 2,0 et 6,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 5,0 h⁻¹, et de manière très préférée entre 0,3 et 3,0 h⁻¹. La
10 quantité du flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H₂) alimentant ladite section réactionnelle est avantageusement telle que la couverture en hydrogène est comprise entre 100 et 1500 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de préférence entre 120 et 1000 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de manière préférée entre 150 et 800 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³). Les définitions de la température
15 moyenne (WABT), de la VVH et de la couverture en hydrogène correspondent à celles décrites ci-dessus dans l'étape b).

Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape c) comprend entre 1 et 5 réacteurs, de préférence entre 2 et 5 réacteurs, et manière particulièrement préférée elle comprend deux réacteurs. Chaque réacteur comprend au moins un lit catalytique, par
20 exemple entre 1 et 10 lits catalytiques.

Selon une variante particulièrement préférée, la section réactionnelle d'hydrogénation de l'étape c) comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable (PRS) tel que décrit ci-dessus.

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

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

Selon une variante, la fonction hydro-déshydrogénante comprend en particulier au moins un
30 élément du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, et au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène. Selon cette variante, la teneur totale exprimée en oxydes 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. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO et NiO respectivement. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement. 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.

Selon cette variante, la section réactionnelle de ladite étape c) comprend par exemple un catalyseur d'hydrogénation comprenant entre 0,5% et 12% en poids de nickel, de préférence entre 0,9% et 10% 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, de préférence sur un support d'alumine.

Selon une autre variante, la fonction hydro-déshydrogénante comprend, et est de préférence constituée d'au moins un élément du groupe VIII, de préférence du nickel. Selon cette variante, la teneur en oxydes de nickel est de préférence comprise entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 10% et 30% en poids par rapport au poids dudit catalyseur. Ce type de catalyseur est de préférence utilisé sous sa forme réduite, sur un support de préférence minéral, de préférence sur un support d'alumine.

Le support dudit catalyseur d'hydrogénation est de préférence choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis parmi l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. De préférence, ledit catalyseur d'hydrogénation comprend un support d'alumine, éventuellement 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 B₂O₃ 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 par exemple une alumine γ (gamma) ou η (éta).

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

De manière très préférée, l'étape c) peut mettre en œuvre en plus du ou des catalyseurs d'hydrogénation décrits ci-dessus en outre au moins un catalyseur d'hydrogénation utilisé

dans l'étape c) comprenant 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. Ce catalyseur peu chargé en métaux peut être mis de préférence en amont ou en aval du ou des catalyseurs d'hydrogénation décrits ci-dessus, de préférence en amont.

Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrogénation tel que décrit plus haut comprend en outre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre tel que décrit ci-dessus (catalyseur additif).

De manière préférée, l'étape c) peut mettre en œuvre en amont du ou des catalyseurs d'hydrogénation au moins un lit de garde ou une série de lit de garde de type « grading » tel que décrit ci-dessus pour l'étape b).

Selon un mode de réalisation particulier, tout ou partie de la charge (coupe naphta) peut être injectée de manière étagée en entrée de chaque lit catalytique de manière à gérer les exothermes tel que décrit dans FR2969642. Dans ce cas, le flux total de la charge (coupe naphta) est divisé en un certain nombre de différents flux partiels égal au nombre de lits catalytiques dans le réacteur, les différents flux partiels sont injectés en entrée des lits catalytiques successives dans des proportions croissantes.

Afin de maîtriser les réactions fortement exothermiques dans cette section réactionnelle, un diluant liquide et/ou gazeux peut être injecté dans l'étape c) (aussi appelé quench selon la terminologie anglosaxonne). Ceci qui permet d'une part de diluer les impuretés et d'autre part de contrôler la température.

La différence de température (delta T) entre la sortie et l'entrée de chaque lit catalytique de l'étape c) d'hydrogénation est généralement inférieure à 30°C, voire inférieure à 25°C.

L'injection du diluant liquide et/ou gazeux peut être effectuée au niveau du premier lit catalytique de la section réactionnelle, ou entre les différents lits catalytiques de chaque section. Lorsque la section réactionnelle comprend deux réacteurs fonctionnant en mode permutable, au moins une partie du diluant liquide et/ou gazeux peut être injecté entre les deux réacteurs.

Le diluant liquide (ou quench liquide) peut être un liquide externe (par exemple une coupe naphta fossile) ou interne au procédé. De préférence, le diluant liquide est une partie de la coupe naphta obtenue à l'étape e) (recycle).

Avantageusement, lorsque le diluant est liquide, la quantité de diluant liquide injecté est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de diluant liquide et la charge (coupe naphta) est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 7, et préférentiellement supérieur ou égal à 0,001, de préférence supérieur ou égal à 0,01, et de manière préférée
5 supérieur ou égal à 0,1. De manière préférée, la quantité de diluant liquide est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de diluant liquide et la charge est compris entre 0,01 et 10, de préférence compris entre 0,1 et 7, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,2 et 5.

Ce taux permet notamment de contrôler la montée de la température dans l'étape c). En
10 effet, lorsque le taux est élevé, le taux de dilution de la charge est élevé, et la montée de température en début de section réactionnelle de l'étape c), notamment due aux réactions d'hydrogénation des monooléfines, est ainsi contrôlable par l'effet de dilution.

Le diluant gazeux (ou quench gazeux) est généralement un flux gazeux comprenant de l'hydrogène frais et/ou recyclé. De préférence, le diluant gazeux est au moins une partie
15 l'effluent gazeux obtenu à l'étape e) qui contient de l'hydrogène, éventuellement purifié.

Avantageusement, lorsque le diluant est gazeux, la quantité de diluant gazeux injecté est ajustée de sorte que la couverture en hydrogène est comprise entre 100 et 1500 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de préférence entre 120 et 1000 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de manière préférée entre 150 et 800 Nm³ d'hydrogène par m³
20 de charge (Nm³/m³).

Le diluant liquide et/ou gazeux peut également être injecté de la même manière dans l'étape b) et/ou d) afin de maîtriser l'exotherme.

Ladite étape c) d'hydrogénation d'obtenir un effluent hydrogéné, c'est-à-dire un effluent à teneur réduite en métaux, en particulier en silicium, et en halogènes, en particulier en chlore.
25 Elle permet également d'hydrogéner les monooléfines. L'étape c) permet généralement de convertir au moins 40 %, et de préférence au moins 60 % des monooléfines contenues dans la coupe naphta. De préférence, au moins 50%, et plus préférentiellement au moins 75% du chlore et du silicium de la charge initiale sont respectivement éliminés lors de l'étape c). Généralement, la teneur en silicium est inférieure à 10 ppm poids dans l'effluent hydrogéné
30 de l'étape c).

Selon la teneur en impuretés résiduelles dans la coupe naphta hydrogéné obtenue après l'étape c) et sa destination finale, cette coupe peut être soumise à une étape d'hydrotraitement. Lorsqu'on souhaite utiliser cette coupe comme une charge pour un vapocraqueur pour produire des d'oléfines, une étape d'hydrotraitement est généralement nécessaire afin

d'atteindre les spécifications en soufre et en azote. Dans ce cas, l'effluent obtenu à l'issue de l'étape c) est envoyé au moins en partie et de préférence en totalité, de préférence directement, vers l'étape d) d'hydrotraitement.

5 Lorsqu'on souhaite envoyer cette coupe vers une unité de stockage carburant, une étape d'hydrotraitement peut ne pas être nécessaire. Dans ce cas, l'effluent obtenu à l'issue de l'étape c) est envoyé au moins en partie et de préférence en totalité, de préférence directement, vers l'étape e) de séparation.

Etape d) d'hydrotraitement (optionnelle)

10 Selon l'invention, le procédé peut comprendre une étape d) d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape c) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement
15 étant mise en œuvre à une température moyenne entre 200 et 400°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 hydrotraité.

Avantageusement, l'étape d) met en œuvre les réactions d'hydrotraitement bien connues de l'homme du métier, et plus particulièrement des réactions d'hydrotraitement telles que
20 l'hydrogénation des aromatiques, l'hydrosulfuration et l'hydrodésazotation. De plus, l'hydrogénation des oléfines et des composés halogénés restants ainsi que l'hydrodémétallation peuvent se poursuivre même si la majeure partie et de préférence la totalité de ces impuretés a été éliminée lors de l'étape c).

Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre à une
25 température moyenne d'hydrotraitement entre 200 et 400°C, de préférence entre 250 et 360°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 1 h⁻¹. La couverture en hydrogène dans l'étape d) est avantageusement comprise entre 100 et 1500 Nm³
30 d'hydrogène par m³ de la charge qui alimente l'étape d), et de préférence entre 120 et 1000 Nm³/m³, de manière préférée entre 150 et 800 Nm³/m³. Les définitions de la température moyenne (WABT), de la VVH et de la couverture en hydrogène correspondent à celles décrites ci-dessus.

Par rapport aux procédés de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse qui traitent l'intégralité de l'huile de pyrolyse (sans préfractionnement), les conditions opératoires de l'étape d'hydrogénation ainsi que celles de l'étape d'hydrotraitement peuvent être plus douces dans le procédé selon l'invention (notamment une température plus basse et/ou une

5 VVH plus élevée). En effet, les impuretés soufrés et azotés, notamment les plus réfractaires, se trouvent après le préfractionnement majoritairement dans ladite coupe lourde.

Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape d) comprend entre 1 et 5 réacteurs, de préférence entre 2 et 5 réacteurs. Ces réacteurs peuvent fonctionner en série et/ou en parallèle et/ou en mode permutable (ou PRS).

10 Dans un mode de réalisation préféré, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement comprend un seul réacteur à lit fixe contenant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à un, de préférence compris entre un et dix, de manière préférée compris entre deux et cinq. Dans un mode particulièrement préféré, la section réactionnelle d'hydrogénation de l'étape c) comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable

15 suivie de la section réactionnelle d'hydrotraitement de l'étape d) qui comprend un seul réacteur à lit fixe.

Dans un autre mode de réalisation, ladite section réactionnelle d'hydrogénation et ladite section d'hydrotraitement peuvent se trouver dans un seul (unique) réacteur à lit fixe contenant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à un, de préférence

20 compris entre un et dix, de manière préférée compris entre deux et sept. Dans ce cas, la coupe naphta traverse d'abord la section réactionnelle d'hydrogénation puis la section d'hydrotraitement.

Dans un autre mode de réalisation, on peut avoir au moins deux réacteurs, de préférence entre 2 et 5 réacteurs, fonctionnant en mode permutable (PRS), chaque réacteur contenant

25 une section réactionnelle d'hydrogénation puis une section d'hydrotraitement.

Avantageusement, des internes de réacteurs, par exemple de type plateaux filtrants, peuvent être utilisés pour prévenir le bouchage du(des) réacteur(s).

Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans ladite étape d) peut être choisi parmi des catalyseurs connus d'hydrodémétallation, d'hydrotraitement, de captation

30 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, 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 et US 2007/080099.

En particulier, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend un support, de préférence
5 minéral, et au moins un élément métallique ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Ledit 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 tungstène. La teneur totale exprimée en oxydes des
10 éléments métalliques des groupes VIB et VIII est de préférence entre 0,1% et 40% en poids, préférentiellement de 5% à 35% en poids, par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO et NiO respectivement. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique
15 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, la section réactionnelle d'hydrotraitement de l'étape d) du procédé comprend un catalyseur d'hydrotraitement comprenant entre 0,5% et 10% en poids de nickel, de préférence entre 1% et 8% en poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport
20 au poids total du catalyseur d'hydrotraitement, et entre 1,0% et 30% en poids de molybdène, de préférence entre 3,0% et 29% en poids de molybdène, exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement, sur un support minéral, de préférence sur un support d'alumine.

Le support dudit catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement choisi parmi l'alumine, la
25 silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut en outre renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis parmi l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. De préférence, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend un support d'alumine, de manière préférée un support d'alumine
30 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 B₂O₃ 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 par exemple une alumine γ (gamma) ou η (éta).

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

Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrotraitement du procédé présente une surface
5 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
10 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.

Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrotraitement tel que décrit plus haut
15 comprend en outre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de
l'azote et/ou du soufre tel que décrit ci-dessus (catalyseur additif).

De manière préférée, l'étape d) peut mettre en œuvre en amont du ou des catalyseurs
d'hydrotraitement au moins un lit de garde ou une série de lits de garde de type « grading »
tel que décrit ci-dessus pour l'étape b).

20 Avantageusement, l'étape d) d'hydrotraitement permet l'hydrogénation d'au moins 80%, et
de préférence de la totalité des oléfines et composés halogénés restants après l'étape c)
d'hydrogénation, 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 oxygénés. De préférence, la teneur
25 en azote en sortie de l'étape d) est inférieure à 100 ppm poids, et de manière préférée
inférieure à 10 ppm poids. De préférence, la teneur en soufre en sortie de l'étape d) est
inférieure à 100 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 10 ppm poids. L'étape d)
peut également permettre de réduire encore la teneur en contaminants, comme celle des
métaux, en particulier la teneur en silicium. De préférence, la teneur en métaux en sortie de
30 l'étape d) est inférieure à 10 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 2 ppm poids, et
la teneur en silicium est inférieure à 5 ppm poids. De préférence, la teneur en élément
halogène en sortie de l'étape d) est inférieure à 5 ppm poids.

L'effluent hydrotraité issu de l'étape d) d'hydrotraitement est ensuite envoyé, en partie ou en
totalité, vers une étape e) de séparation.

Toute section réactionnelle des étapes b) et c) et d) est avantageusement alimentée au niveau du premier lit catalytique du premier réacteur en fonctionnement. Une injection d'au moins une partie de la charge et/ou au moins une partie d'hydrogène entre les différents lits catalytiques est également possible.

- 5 Toute section réactionnelle des étapes b) et c) et d) mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe peut fonctionner à courant descendant ou ascendant de gaz et de liquide.

- Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente au moins une section réactionnelle des étapes b) et c) et d) peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé et/ou d'hydrogène provenant de l'étape en amont. Le flux gazeux comprenant de
10 l'hydrogène peut être issu d'une source fossile ou d'une source renouvelable, par exemple issu de la gazéification de déchets plastiques ou produit par électrolyse.

- De préférence, un flux gazeux supplémentaire (quench gazeux) comprenant de l'hydrogène est avantageusement introduit en entrée de chaque réacteur, en particulier fonctionnant en série, et/ou en entrée de chaque lit catalytique à partir du second lit catalytique de la section
15 réactionnelle.

- La préparation des catalyseurs des étapes b) et c) et d) est connue et comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB lorsqu'il est présent, et éventuellement du phosphore et/ou du bore sur le support, suivie d'un séchage, puis éventuellement d'une calcination. Dans le cas de catalyseur additivé, la
20 préparation se fait généralement par simple séchage sans calcination après introduction du composé organique. On entend ici par calcination un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C. Avant leur utilisation dans une étape du procédé, les catalyseurs sont généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active. Lorsque le catalyseur est un catalyseur utilisé sous
25 sa forme réduite, la préparation implique une étape de réduction.

- En fonction de la teneur en composés soufrés dans la charge initiale à traiter, un flux contenant un agent sulfurant peut être injecté en amont de l'étape optionnelle de prétraitement et/ou de l'étape d'hydrogénation sélective et/ou de l'étape d'hydrogénation et/ou l'étape optionnelle d'hydrotraitement, de préférence en amont de l'étape hydrogénation
30 et/ou l'étape d'hydrotraitement afin d'assurer une quantité suffisante en soufre pour former l'espèce active du catalyseur (sous forme sulfures).

Cette étape d'activation ou de sulfuration s'effectue par les méthodes bien connues de l'Homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence

d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. Les agents sulfurants sont préférablement le gaz H_2S , le soufre élémentaire, le CS_2 , les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à $400^\circ C$ contenant des composés soufrés ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont
5 avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tel que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol) et les composés polysulfures de type tertiononypolysulfure. Le catalyseur peut également être sulfuré par le
10 soufre contenu dans la charge à désulfurer. De manière préférée, le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'un agent sulfurant et d'une charge hydrocarbonée. De manière très préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence de la charge additivée de disulfure de diméthyle. L'injection d'un agent sulfurant est notamment nécessaire en début du cycle catalytique, le temps que l' H_2S se forme. Des injections supplémentaires tout au long du
15 cycle catalytique peuvent être nécessaires afin de compenser la perte naturelle.

Etape e) de lavage/séparation

Selon l'invention, le procédé comprend une étape e) de séparation, alimentée par l'effluent hydrogéné issu de l'étape c) ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape d) et une solution
20 aqueuse, ladite étape étant opérée dans une section de séparation à une température entre 30 et $300^\circ C$, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et une coupe naphta débarrassée de ses impuretés.

Cette étape lavage/séparation permet en particulier d'éliminer les sels de chlorure
25 d'ammonium, qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par l'hydrogénation des composés chlorés sous forme HCl notamment lors de l'étape d'hydrogénation puis dissolution dans l'eau, et les ions ammonium, générés notamment par l'hydrogénation des composés azotés sous forme de NH_3 lors de l'étape d'hydrogénation et/ou d'hydrotraitement et/ou apportés par injection d'une amine puis dissolution dans l'eau, et ainsi de limiter les
30 risques de bouchage, en particulier dans les lignes de transfert et/ou dans les 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. Cette étape permet aussi d'éliminer l'acide chlorhydrique formé par la réaction des ions hydrogène et des ions halogénure libérés par l'hydrogénation des composés halogénés lors de l'étape d'hydrogénation qui se dissolvent dans la solution
35 aqueuse. Lorsque du H_2S est formé, l'étape de lavage/séparation permet également d'éliminer des sels de sulfure d'ammonium $((NH_4)_2S)$ qui se forment par réaction entre l' H_2S

issu de l'hydrodésulfuration des composés sulfurés et le NH_3 en les dissolvant dans la solution aqueuse.

L'étape de lavage/séparation est avantageusement opérée à une température comprise entre 20 et 300°C, préférentiellement entre 25 et 200°C, de manière préférée entre 30 et 150°C, et de manière particulièrement préférée entre 30 et 100°C. Avantageusement, l'étape de lavage/séparation est opérée à une pression proche de celle mise en œuvre dans l'étape d'hydrotraitement, de préférence entre 1,0 et 10,0 MPa abs, de manière à faciliter le recyclage d'hydrogène.

La solution aqueuse peut être de l'eau. Elle peut également être une solution aqueuse basique (par ajout de NaOH par exemple). L'utilisation d'une solution basique permet de neutraliser les halogénures d'hydrogène et les éventuels sels dissous.

Ladite section de séparation peut comprendre tout moyen de séparation connu par l'homme du métier, notamment un ou plusieurs ballons séparateurs agencés en série, et/ou une ou plusieurs colonnes de stripage de vapeur et/ou à l'hydrogène, et/ou une colonne de distillation atmosphérique, et/ou une colonne de distillation sous vide. L'étape de lavage/séparation peut avantageusement 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.).

Avantageusement, l'étape lavage/séparation comprend une injection d'une solution aqueuse, de préférence une injection d'eau, dans l'effluent hydrogéné ou hydrotraité, en amont de la section de lavage/séparation, de manière à dissoudre au moins en partie et de préférence la totalité des halogénures d'hydrogène (HCl notamment) et des éventuels sels présents.

Dans un mode de réalisation éventuel de l'invention, l'étape de lavage/séparation comprend l'injection d'une solution aqueuse dans l'effluent hydrogéné ou hydrotraité, suivi de la section de lavage/séparation comprenant avantageusement une phase de séparation permettant d'obtenir au moins un effluent aqueux chargé en halogénures d'hydrogène (HCl notamment) et des éventuels sels dissous, ladite coupe naphta débarrassée de ces impuretés et un effluent gazeux partiellement lavé. Ledit effluent aqueux et la coupe naphta lavé peuvent ensuite être séparés dans un ballon décanteur afin d'obtenir ladite coupe naphta lavé et ledit effluent gazeux. Ledit effluent 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 hydrotraité, ce qui permet d'éliminer au moins en partie, de préférence en totalité, l'acide chlorhydrique contenu dans

l'effluent 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 issu 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 de lavage/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 impuretés.

Selon un mode de réalisation, et en fonction de la teneur en composés chlorés dans ladite coupe naphta obtenue après le préfractionnement, un flux contenant un composé azoté telle que l'ammoniac ou une amine, par exemple la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la monodiéthanolamine et/ou l'aniline peut être injecté en amont de l'étape d'hydrogénation sélective et/ou en amont de l'étape d'hydrogénation et/ou en amont de l'étape d'hydrotraitement afin d'assurer une quantité suffisante en ions ammonium pour combiner les ions chlorure formés lors de l'étape d'hydrotraitement sous forme de sels de chlorure d'ammonium, permettant ainsi de limiter la formation d'acide chlorhydrique et ainsi de limiter la corrosion en aval de la section de séparation.

Ledit effluent gazeux obtenu à l'issu de l'étape de lavage/séparation comprend avantageusement de l'hydrogène, de préférence comprend au moins 60 % volume, de préférence au moins 70 % volume, d'hydrogène. Ledit effluent gazeux obtenu à l'issu de l'étape de lavage/séparation contient que très peu de chlore, généralement à une teneur inférieure à 3 ppm poids chlore, ce qui permet de l'envoyer dans une unité de raffinage nécessitant de l'hydrogène. Selon un mode de réalisation, ledit effluent gazeux peut au moins en partie être recyclé vers une des étapes du procédé selon l'invention nécessitant de l'hydrogène (étapes b), c) et/ou d)), le système de recyclage pouvant comprendre une section de purification (par exemple d'adsorption de métaux lourds tel que le mercure).

L'effluent aqueux obtenu à l'issu de l'étape de lavage/séparation comprend avantageusement des sels d'ammonium et/ou de l'acide chlorhydrique.

Après la séparation de l'effluent gazeux, ladite coupe naphta débarrassée de ses impuretés et lavé est préférentiellement envoyée vers une étape de stripage à la vapeur opérant de préférence à une pression comprise entre 0,5 et 2 MPa abs, pour réaliser une séparation de l'hydrogène sulfuré (H_2S) dissous dans ladite coupe naphta débarrassée de ses impuretés.

Une partie de ladite coupe naphta issue de l'étape e) peut être recyclée au sein de l'étape d'hydrogénation, et éventuellement au sein de l'étape d'hydrotraitement en vue de constituer un recycle liquide ou un quench permettant le contrôle des exothermes.

5 Selon une variante, une partie ou la totalité de ladite coupe naphta issue de l'étape e) et recyclée vers l'étape d'hydrogénation et/ou d'hydrotraitement peut être avantageusement soit refroidie, soit préchauffée, si nécessaire, soit gardée à la même température. Les modifications de température de tout ou partie de ladite coupe naphta recyclée se feront par tout moyen connu de l'homme du métier (échangeur, aéroréfrigérant, four etc.) et permettront d'ajuster le profil de température (température d'entrée, delta T) des lits
10 catalytiques des étapes d'hydrogénation et/ou d'hydrotraitement selon le besoin.

Selon un autre mode de réalisation, ladite coupe naphta débarrassée de ses impuretés peut aussi être envoyées en partie ou en totalité vers une unité de stockage carburant, par exemple une unité de stockage naphta, issu de charges pétrolières conventionnelles.

15 Selon un autre mode de réalisation, préféré, ladite coupe naphta débarrassée de ses impuretés est en partie et de préférence en totalité, envoyée directement en entrée d'une unité de vapocraquage.

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet l'hydrogénation d'au moins 80%, et de préférence de la totalité des oléfines (mono- et dioléfines), mais aussi la conversion au moins en partie d'autres impuretés présentes dans ladite coupe naphta obtenu après le
20 préfractionnement, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés azotés, les composés halogénés (notamment les composés chlorés), les composés oxygénés.

De préférence, ladite coupe naphta obtenue après l'étape e) de séparation a une teneur en azote inférieure à 10 ppm poids, de manière préférée inférieure à 5 ppm poids.

25 De préférence, ladite coupe naphta obtenue après l'étape e) de séparation a une teneur en soufre inférieure à 10 ppm poids.

De préférence, ladite coupe naphta obtenue après l'étape e) de séparation a une teneur en oxygène inférieure à 10 ppm poids.

De préférence, ladite coupe naphta obtenue après l'étape e) de séparation a une teneur en
30 métaux inférieure à 10 ppm poids, de manière préférée inférieure à 2 ppm poids, et la teneur en silicium est inférieure à 5 ppm poids.

De préférence, ladite coupe naphta obtenue après l'étape e) de séparation a une teneur en halogène (notamment chlore) inférieure à 3 ppm 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.

5 Etape de vapocraquage (optionnelle)

Ladite coupe naphta débarrassée de ses impuretés issue de l'étape e) peut être en tout ou partie envoyée vers une étape de vapocraquage, éventuellement en mélange avec une charge fossile adaptée au vapocraqueur.

Ladite étape de vapocraquage est avantageusement réalisée dans au moins un four de
10 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 de vapocraquage et après la séparation (ou le fractionnement). La quantité d'eau
15 introduite, avantageusement sous forme de vapeur d'eau, est avantageusement comprise entre 0,3 et 3,0 kg d'eau par kg de composés hydrocarbonés en entrée de l'étape de vapocraquage. De préférence, l'étape de vapocraquage est réalisée dans plusieurs fours de pyrolyse en parallèle de manière à adapter les conditions opératoires aux différents flux, et aussi à gérer les temps de décokage des tubes. Un four comprend un ou plusieurs tubes
20 disposés en parallèle. Un four peut également désigner un groupe de fours opérant en parallèle. Par exemple, un four peut être dédié au craquage de la coupe naphta et un autre dédié à la coupe distillats moyens.

Les effluents des différents fours de vapocraquage sont généralement recombinaés avant séparation en vue de constituer un effluent. Il est entendu que l'étape de vapocraquage
25 comporte les fours de vapocraquage mais aussi les sous étapes associées au vapocraquage bien connues de l'Homme du métier. Ces sous étapes peuvent comporter notamment des échangeurs de chaleur, des colonnes et des réacteurs catalytiques et des recyclages vers les fours. Une colonne permet généralement de fractionner l'effluent en vue de récupérer au moins une fraction légère comprenant de l'hydrogène et des composés ayant 2 à 5 atomes
30 de carbone, et une fraction comprenant de l'essence de pyrolyse, et éventuellement une fraction plus lourde. Des colonnes permettent de séparer les différents constituants de la fraction légère de fractionnement afin de récupérer au moins une coupe riche en éthylène (coupe C2) et une coupe riche en propylène (coupe C3) et éventuellement une coupe riche en butènes (coupe C4). Les réacteurs catalytiques permettent notamment de réaliser des

hydrogénations des coupes C2, C3 voire C4 et de l'essence de pyrolyse. Les composés saturés, notamment les composés saturés ayant 2 à 4 atomes de carbone sont avantageusement recyclés vers les fours de vapocraquage de manière à accroître les rendements globaux en oléfines.

- 5 Cette étape de vapocraquage permet d'obtenir au moins un effluent contenant des 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
- 10 considéré. Lesdites oléfines en C2, C3 et C4 peuvent ensuite être avantageusement utilisées comme monomères de polyoléfines.

Valorisation de la coupe lourde

- Une ou plusieurs étapes de traitement ultérieur de la coupe lourde, ou de la ou des autres coupes issues de la coupe lourde lors de l'étape a) de préfractionnement (coupe distillats
- 15 moyens incluant une coupe diesel et une coupe kérosène, coupe gazole sous vide) autre que la coupe naphta, peuvent être réalisées afin de les valoriser.

Une telle étape peut comprendre au moins une étape choisie dans la liste constituée par l'hydrotraitement, le vapocraquage, l'hydrocraquage ou encore le craquage catalytique en lit fluidisé. Ces exemples de traitement ultérieur ne sont pas exhaustifs.

- 20 Les étapes de traitement ultérieur peuvent être effectuées sur une coupe seule ou plusieurs des coupes issues de l'étape a) de préfractionnement en mélange, seule ou en mélange avec une charge pétrolière et/ou d'une charge issue de la conversion de la biomasse.

Hydrotraitement

- Compte tenu des impuretés contenues dans la coupe lourde, ou dans la ou les autres
- 25 coupes issues de la coupe lourde, lors de l'étape a) de préfractionnement un hydrotraitement est généralement nécessaire avant de pouvoir envoyer la ou les coupes soit dans d'autres traitements ultérieurs, soit dans une unité de stockage afin de protéger les catalyseurs de traitements ultérieurs ou de respecter les spécifications requises.

- L'hydrotraitement peut être effectué sur la coupe lourde (entière) ou sur la coupe distillats
- 30 moyens incluant une coupe diesel et une coupe kérosène, ou sur la coupe gazole sous vide issue de l'étape a) de préfractionnement, seule ou en mélange.

On peut également effectuer un co-processing en mélangeant la coupe lourde ou la ou les autres coupes issues de la coupe lourde avec une charge pétrolière et/ou une charge issue de la conversion de la biomasse. De telles charges sont des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats
5 atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, des charges lignocellulosiques ou plus généralement des charges issues de la biomasse telles que des huiles végétales, des huiles d'algues ou algales, des huiles de poissons, des huiles
10 alimentaires usagées, et des graisses d'origine végétale ou animale, prises seules ou en mélange.

Selon un premier mode de réalisation, la coupe lourde (entière) issue de l'étape de préfractionnement être soumise à une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section d'hydrotraitement, de préférence en lit fixe, qui est effectuée dans les conditions
15 opératoires et avec des catalyseurs d'hydrotraitement tels que décrits pour l'étape d'hydrotraitement d) de la coupe naphta.

Selon un deuxième mode de réalisation, on peut effectuer un hydrotraitement dédié à chaque coupe, notamment un hydrotraitement dédié à la coupe distillat moyens (incluant une coupe diesel ou une coupe kérosène) ou un hydrotraitement dédié à la coupe gazole sous
20 vide.

Selon un mode de cette réalisation, la coupe distillat moyens et/ou la coupe gazole sous vide peut être envoyée dans une section d'hydrotraitement différente que la section d'hydrotraitement de la coupe naphta de l'étape d). Dans ce cas, les conditions opératoires, notamment la température et la pression peuvent être plus élevées que celles de l'étape
25 d'hydrotraitement de la coupe naphta afin d'éliminer les impuretés à base de soufre et d'azote souvent plus importantes et réfractaires dans cette coupe.

Dans ce cas, au moins une partie de ladite coupe lourde, ou de ladite coupe distillats moyens et/ou de ladite coupe gazole sous vide peut être soumise à une étape d'hydrotraitement dédiée, dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en
30 œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ladite coupe lourde, ou ladite une coupe distillats moyens et/ou ladite coupe gazole sous vide et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en
35 œuvre à une température moyenne 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 lourd d'hydrotraité.

Selon un autre mode de cette réalisation, la coupe distillat moyens et/ou la coupe gazole sous vide peut être réintroduite dans le procédé selon l'invention en introduisant ladite coupe distillats moyens ou ladite coupe gazole sous vide dans l'étape c) d'hydrogénation et/ou dans l'étape d) d'hydrotraitement. En effet, la coupe distillat moyens ou la coupe gazole sous vide contient peu de dioléfinés (qui se trouvent après le préfractionnement majoritairement dans la coupe naphta) et peut donc court-circuiter l'étape b) d'hydrogénation sélective permettant ainsi d'utiliser une section d'hydrogénation sélective plus petite en dimensionnement.

Dans ce cas, l'étape de séparation e) peut comprendre un fractionnement, par exemple par distillation, en au moins une coupe naphta et une coupe distillat moyens et/ou une coupe gazole sous vide débarrassées de leurs impuretés.

La coupe distillat moyens débarrassée de ses impuretés peut ensuite être introduite, seul ou en mélange avec la coupe naphta débarrassées de ses impuretés dans une unité de vapocraquage ou être envoyée vers une unité de stockage carburant, par exemple une unité de stockage diesel ou une unité de stockage kérosène, issu de charges pétrolières conventionnelles ou encore être recyclée dans une étape du procédé selon l'invention, par exemple dans les étapes c) et/ou d).

La coupe gazole sous vide débarrassée de ses impuretés peut ensuite être introduite, seul ou en mélange avec la coupe distillat moyens, dans une unité de d'hydrocraquage ou dans une unité de craquage catalytique en lit fluidisé craquage ou encore être recyclée dans une étape du procédé selon l'invention, par exemple dans les étapes c) et/ou d).

25 Hydrocraquage

L'effluent lourd hydrotraité (la coupe lourde hydrotraitée, ou la coupe distillats moyens hydrotraitée et/ou la coupe gazole sous vide hydrotraitée) issu de la coupe lourde lors de l'étape a) de préfractionnement peut ensuite être introduit dans une étape d'hydrocraquage qui permet de convertir la coupe en produits plus légers et plus valorisables (naphta, distillats moyens). Les composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C contiennent par rapport à des composés plus légers, plus de composés naphténiques, naphténo-aromatiques et aromatiques menant ainsi à un ratio C/H plus élevé. Ce ratio élevé est une cause de cokage dans le vapocraqueur, nécessitant ainsi des fours de vapocraquage dédiés à cette coupe. Lorsqu'on souhaite minimiser le rendement de ces composés lourds (coupe distillat moyens) et maximiser le rendement de composés légers (coupe naphta), on peut

transformer ces composés au moins en partie en composés légers par hydrocraquage, coupe généralement favorisée pour une unité de vapocraquage.

On peut également effectuer un co-processing en mélangeant la coupe lourde hydrotraitée, ou la coupe distillats moyens hydrotraitée et/ou la coupe gazole sous vide hydrotraitée avec
5 une charge pétrolière et/ou une charge issue de la conversion de la biomasse. Une telle charge est généralement une charge hydrocarbonée dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300°C et un point d'ébullition final inférieur à 650°C. Elle peut être choisie parmi les HCO (Heavy Cycle Oil selon la terminologie anglo-saxonne (gazoles lourds issus d'une unité de craquage catalytique)), les
10 distillats sous vide, par exemple gasoils issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le craquage catalytique, le coker ou la viscoréduction, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de résidus
15 atmosphériques et/ou de résidus sous vide et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée ou comprendre des huiles végétales ou bien encore provenir de la conversion de charges issues de la biomasse. Elle peut aussi être des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch. Ladite charge peut encore être un mélange desdites charges précédemment citées. De préférence, lorsqu'on souhaite effectuer une co-
20 processing, la co-charge est un distillat sous vide.

L'hydrocraquage est mis en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par ledit effluent lourd hydrotraité (la
25 coupe lourde hydrotraitée, ou la coupe distillats moyens hydrotraitée et/ou la coupe gazole sous vide hydrotraitée), et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 480°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

Ainsi, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est avantageusement mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 480°C, de préférence entre 320 et 450°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs., de préférence entre 2 et 18,0 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 4 h⁻¹. La couverture en hydrogène dans l'étape
35 d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 80 et 2000 Nm³ d'hydrogène par m³

de charge qui alimente l'étape d'hydrocraquage, et de préférence entre 200 et 1800 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge qui alimente l'étape d'hydrocraquage. Les définitions de la température moyenne (WABT), de la VVH et de la couverture en hydrogène correspondent à celles décrites ci-dessus.

- 5 L'étape d'hydrotraitement et l'étape d'hydrocraquage peuvent avantageusement être réalisées dans un même réacteur ou dans des réacteurs différents. Dans le cas où elles sont réalisées dans un même réacteur, le réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, les premiers lits catalytiques comprenant le ou les catalyseurs d'hydrotraitement et les lits catalytiques suivants comprenant le ou les catalyseurs d'hydrocraquage.
- 10 L'étape d'hydrocraquage peut être effectuée en une ou deux étapes. Lorsqu'elle est effectuée en deux étapes, on effectue une séparation de l'effluent issue de la première étape d'hydrocraquage permettant d'obtenir une coupe lourde (coupe distillat moyens et/ou coupe gazole sous vide non réagit), laquelle est introduite dans la deuxième étape d'hydrocraquage comprenant une deuxième section réactionnelle d'hydrocraquage dédiée, différente à la
- 15 première section réactionnelle d'hydrocraquage. Cette configuration est particulièrement adaptée lorsqu'on souhaite produire uniquement une coupe naphta. Les conditions opératoires préférées et catalyseurs utilisés dans la deuxième étape d'hydrocraquage sont celles décrites pour la première étape d'hydrocraquage. Les conditions opératoires et catalyseurs utilisés dans les deux étapes d'hydrocraquage peuvent être identiques ou
- 20 différentes.

- Le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisé(s) dans la ou les étape(s) d'hydrocraquage sont des catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier, de type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydro-déshydrogénante et
- 25 éventuellement au moins une matrice liante. La fonction acide est apportée par des supports de grande surface (150 à 800 m²/g généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-aluminés amorphes et les zéolithes. La fonction hydro-déshydrogénante est apportée par au moins un métal du groupe VIB de la classification
- 30 périodique et/ou au moins un métal du groupe VIII. Des fonctions hydro-déshydrogénantes de type NiMo, NiMoW, NiV sont préférées.
- Les teneurs en métaux sont généralement telles que décrites pour les catalyseurs d'hydrotraitement.

Les catalyseurs d'hydrocraquage peuvent également contenir du phosphore et/ou un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre dans des teneurs telles que décrites pour les catalyseurs d'hydrotraitement.

- 5 L'effluent hydrocraqué est ensuite généralement soumis à une étape de fractionnement permettant de récupérer des coupes plus légères, par exemple une coupe naphta et au moins une coupe distillat moyens, et une coupe non convertie qui peut être recyclée dans l'étape d'hydrocraquage. La coupe naphta et/ou au moins une coupe distillat moyens peuvent ensuite être envoyés dans une unité de vapocraquage ou être envoyée vers une unité de stockage carburant ou encore être recyclée dans une étape du procédé selon
- 10 l'invention, par exemple dans les étapes c) et/ou d).

FCC

- La coupe lourde, ou la coupe distillats moyens et/ou la coupe gazole sous vide, issues de la coupe lourde lors de l'étape a) de préfractionnement, hydrotraitée ou non, peut également être soumise à une étape de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne) pour produire des produits tels qu'une
- 15 essence à indice d'octane élevé, un fioul léger, un fioul lourd, un gaz léger riche en oléfines (propylène, butylène) et du coke.

- On peut également effectuer un co-processing en mélangeant la coupe lourde, ou la coupe distillats moyens et/ou la coupe gazole sous vide, hydrotraitée ou non, avec une charge pétrolière et/ou une charge issue de la conversion de la biomasse. Une telle charge est un
- 20 gazole atmosphérique, un gazole sous vide et un résidu atmosphérique, une charge lignocellulosique ou plus généralement d'une charge issue de la biomasse, prises seules ou en mélange.

- L'unité de FCC utilise un catalyseur de zéolite à haute activité pour craquer les molécules d'hydrocarbures lourds. Une unité FCC conventionnelle est utilisée. On trouvera par exemple
- 25 une description sommaire du craquage catalytique (dont la première mise en œuvre industrielle remonte à 1936 (procédé Houdry) ou en 1942 pour l'utilisation de catalyseur en lit fluidisé) dans ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUME A 18, 1991, pages 61 à 64. Le choix du catalyseur et des conditions opératoires sont fonctions des produits recherchés en fonction de la charge traitée comme cela est par exemple décrit
- 30 dans l'article de M. MARCILLY pages 990-991 publiée dans la revue de l'institut français du pétrole nov.-dec. 1975 pages 969-1006.

Le craquage catalytique en lit fluidisé est généralement mise en œuvre dans une section réactionnelle de craquage catalytique en lit fluidisé dans un réacteur sensiblement vertical soit en mode ascendant (riser selon la terminologie anglo-saxonne) soit en mode

descendant (downer selon la terminologie anglo-saxonne) en présence de la coupe lourde ou de la coupe distillats moyens et/ou de la coupe gazole sous vide et d'un catalyseur de zéolite à une température de réacteur comprise entre 450°C et 600°C avec un temps de contact dans le réacteur inférieur à 1 minute, souvent de 0,1 à 50 secondes.

- On utilise habituellement un catalyseur de zéolite classique comprenant une matrice, éventuellement un additif et au moins une zéolithe dans le procédé FCC. La quantité de zéolithe est variable mais habituellement de 3 à 60 % en poids, souvent de 6 à 50 % en poids et le plus souvent de 10 à 45 % en poids par rapport au poids du catalyseur. La
- 5 zéolithe est habituellement dispersée dans la matrice. La quantité d'additif est habituellement de 0 à 30 % en poids et souvent de 0 à 20 % en poids par rapport au poids du catalyseur. La quantité de matrice représente le complément à 100 % en poids. L'additif est généralement choisi dans le groupe forme par les oxydes des métaux du groupe IIA de la classification périodique des éléments tels que par exemple l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de calcium,
- 10 les oxydes des terres rares et les titanates des métaux du groupe IIA. La matrice est le plus souvent une silice, une alumine, une silice-alumine, une silice-magnésie, une argile ou un mélange de deux ou plusieurs de ces produits. La zéolithe la plus couramment utilisée est la zéolithe Y.

Etape (optionnelle) d'adsorption de métaux lourds

- 15 Tout effluent gazeux et/ou tout effluent liquide issu(s) de l'étape de séparation e) peut être soumis à une étape optionnelle d'adsorption de métaux lourds.

L'étape optionnelle d'adsorption permet d'éliminer ou de diminuer la quantité d'impuretés métalliques, en particulier la quantité de métaux lourds tels que l'arsenic, le zinc, le plomb, et notamment le mercure, éventuellement présents dans lesdits effluents gazeux et liquides.

- 20 Les impuretés métalliques, et en particulier les métaux lourds, sont présentes dans la charge. Certaines impuretés, notamment à base de mercure, peuvent être transformées dans une des étapes du procédé selon l'invention. Leur forme transformée est plus facile à piéger. Leur élimination ou diminution peut notamment être nécessaire lorsqu'une partie au moins desdits effluents gazeux et liquides est destinée à être envoyée, soit directement, soit
- 25 après avoir subi une ou des étapes supplémentaires optionnelles de séparation, dans une étape ayant des spécifications en impuretés métalliques sévères, telle qu'une étape de vapocraquage.

- Ainsi, une étape optionnelle d'adsorption d'un effluent gazeux et/ou d'un effluent hydrocarboné issu du procédé selon l'invention est avantageusement réalisée en particulier
- 30 lorsque au moins un de ces effluents ou la charge comprennent respectivement plus de 20

ppb poids, notamment plus de 15 ppb poids d'éléments métalliques de métaux lourds (As, Zn, Pb, Hg, ...), et en particulier lorsque au moins un de ces effluents ou la charge comprennent respectivement plus de 10 ppb poids de mercure, plus particulièrement plus de 15 ppb poids de mercure.

- 5 Ladite étape optionnelle d'adsorption est avantageusement mise en œuvre à une température entre 20 et 250°C, de préférence entre 40 et 200°C, et à une pression entre 0,15 et 10,0 MPa abs, de préférence entre 0,2 et 1,0 MPa abs.

Ladite étape optionnelle d'adsorption peut être mise en œuvre par n'importe quel adsorbant connu par l'homme du métier permettant de diminuer la quantité de tels contaminants.

- 10 Selon une variante, ladite étape optionnelle d'adsorption est mise en œuvre dans une section d'adsorption opérée en présence d'au moins un adsorbant comprenant un support poreux, et éventuellement au moins une phase active qui peut être à base de soufre sous la forme élémentaire, ou sous la forme de sulfure métallique ou d'oxyde métallique, ou encore sous forme métallique sous forme élémentaire.

- 15 Le support poreux peut être indifféremment choisi parmi les familles des alumines, des silices-alumines, des silices, des zéolithes et/ou des charbons actifs. Avantageusement, le support poreux est à base d'alumine.

Ladite section d'adsorption peut comprendre une ou plusieurs colonnes d'adsorption,

- 20 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, c'est-à-dire en fonctionnement, tandis que l'autre colonne est en réserve. Un autre mode de fonctionnement est d'avoir au moins deux colonnes fonctionnant en série en mode permutable.

- 25 De préférence, ladite section d'adsorption comprend une colonne d'adsorption pour le ou les effluents gazeux et une colonne d'adsorption pour le ou les effluents liquides.

Méthodes d'analyse utilisées

- 30 Les méthodes d'analyses et/ou normes utilisées pour déterminer les caractéristiques des différents flux en particulier de la charge à traiter et des effluents, sont connues de l'Homme du métier. Elles sont en particulier listées ci-dessous à titre de renseignements dans le tableau 1. D'autres méthodes réputées équivalentes peuvent aussi être utilisées, notamment des méthodes équivalentes IP, EN ou ISO :

Tableau 1

Description	Méthodes
Masse volumique @15°C	ASTM D4052
Teneur en Soufre	ISO 20846
Teneur en Azote	ASTM D4629
Indice d'acide	ASTM D664
Indice de Brome	ASTM D1159
Indice d'anhydride Maléique (MAV)	Méthode MAV (1)
Teneur en Oxygénés	Combustion + Infra-rouge
Teneur en Paraffines	UOP990-11
Teneur en Naphtènes et Oléfines	UOP990-11
Teneur en Aromatiques	UOP990-11
Teneur en Halogènes	ASTM D7359
Teneur en Chlore	ASTM D7536
Teneur en Métaux :	ASTM D5185
P	
Fe	
Si	
Na	
B	
Distillation simulée	ASTM D2887

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

5 LISTE DES FIGURES

La mention des éléments référencés dans les Figures 1 et 2 permet une meilleure compréhension de l'invention, sans que celle-ci ne se limite aux modes de réalisation particuliers illustrés dans les Figure 1 et 2. Les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

10

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

- une étape a) de préfractionnement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastique et/ou des pneus et/ou des combustibles solides de récupération 1 pour obtenir une coupe naphta 2, une coupe distillat moyens 3 et une coupe gazole sous vide (VGO) 4.
- une étape b) d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle alimentée par ladite coupe naphta 2 et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène 5, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, et éventuellement d'une amine apporté par le flux 6 et éventuellement d'un composé soufré par le flux 7, pour obtenir un effluent hydrogéné sélectivement 8 ;
- une étape c) d'hydrogénation de l'effluent hydrogéné sélectivement 8 issu de l'étape b), en présence d'hydrogène 9 réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrogénation, pour obtenir un effluent hydrogéné 10 ;
- une étape d) d'hydrotraitement de l'effluent hydrogéné 10 issu de l'étape c), en présence d'hydrogène 11 réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, pour obtenir un effluent hydrotraité 12 ;
- une étape e) de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité 12 issu de l'étape d) et une solution aqueuse 13, ladite étape étant opérée à une température entre 20 et 300°C, pour obtenir au moins un effluent gazeux 14, un effluent aqueux 15 et une coupe naphta débarrassée de ces impuretés 16.

A l'issue de l'étape e), une partie de la coupe naphta débarrassée de ces impuretés 16 peut être envoyée vers un procédé de vapocraquage (non représentée). Une autre partie de la coupe naphta débarrassée de ces impuretés 16 peut alimenter l'étape c) d'hydrogénation et/ou l'étape d) d'hydrotraitement en tant que recycle (non représentée).

La coupe distillat moyens 3 peut être envoyée dans une étape d'hydrotraitement dédié, subir un stripage pour enlever notamment l'hydrogène et l'H₂S, puis être envoyée vers une unité de stockage carburant, par exemple une unité de stockage diesel ou une unité de stockage kérosène, issu de charges pétrolières conventionnelles (non représentée).

La coupe gazole sous vide (VGO) 4, et éventuellement la coupe distillat moyens peu(ven)t être introduite(s) dans une étape d'hydrotraitement dédié, puis dans une étape d'hydrocraquage, subir une étape de séparation pour enlever notamment l'hydrogène et l'H₂S et une coupe lourde qui n'a pas été hydrocraquée, puis être envoyée vers une unité de stockage carburant, par exemple une unité de stockage diesel ou une unité de stockage kérosène, issu de charges pétrolières conventionnelles (non représentée).

- La Figure 2 représente le schéma d'un mode de réalisation particulier du procédé de la présente invention qui se base sur le schéma de la figure 1. La coupe distillat moyens 3 et/ou la coupe gazole sous vide (VGO) 4 peu(ven)t être réintroduite(s) dans le procédé selon l'invention, notamment dans les étapes c) et/ou d). Dans ce cas, l'étape de séparation e) inclut une étape de fractionnement permettant d'obtenir ladite coupe naphta 16 et une coupe plus lourde hydrotraité 17. La coupe plus lourde hydrotraité 17 peut être introduite dans une étape d'hydrocraquage ou dans une étape de craquage catalytique à lit fluidisé (non représentée).
- Seules les principales étapes, avec les flux principaux, sont représentées sur les Figures 1 et 2, afin de permettre une meilleure compréhension de l'invention. Il est bien entendu que tous 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 recyclage d'hydrogène peuvent être également mis en œuvre.

EXEMPLE

- La charge 1 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).
- La charge 1 est soumise à une étape a) de préfractionnement pour obtenir une coupe 2 naphta ayant un point d'ébullition entre 36 et 180°C et une coupe lourde (distillats 180°C+) ayant un point d'ébullition supérieur à 180°C. Les caractéristiques de la charge et des coupes sont indiquées dans le tableau 2.
- Grâce au fractionnement, certaines impuretés particulièrement néfastes pour l'unité de vapocraquage se retrouvent d'avantage concentrées dans la fraction légère naphta. Cela concerne les composés chlorés, silicés, les monooléfines et les dioléfines. A l'inverse, ces mêmes composés se trouvent déconcentrés de la fraction plus lourde 180°C+, ce qui favorise leur traitement dans des unités aval directement en co-processing. En particulier, la teneur en chlorés/silicés obtenue au sein de la coupe lourde (Cl = 30 ppm poids, Si = 15 ppm pds) après préfractionnement rend possible l'incorporation de cette fraction directement dans la charge de l'unité FCC.

Tableau 2 : caractéristiques de la charge et des coupes après préfractionnement

Propriété	Méthode	Unité	Charge	Coupe Naphta PI-180°C	Coupe Distillats – 180°C+
Rendement préfractionnement (%m/m)		% m/m		24,6	75,4
Masse Volumique à 15°C	NF EN ISO 12185	g/cm ³	0,798	0,750	0,817
Indice de Brome	ASTM D1159	g/100g	51,5	84,6	36
MAV	IFPEN 9407	mg/g	10,8	18,2	7,7
S	ASTM D5453	mg/kg	67	71	71
N	ASTM D4629	mg/kg	871	526	982
Cl	ASTM D7536	mg/kg	95	247	30
Si	ASTM D5185	mg/kg	20	33	15
Distillation Simulée	ASTM D2887				
Point d'ébullition initial (0,50 %)		° C	60	59	167
10%		° C	134	81	193
30%		° C	199	123	249
50%		° C	270	148	303
70%		° C	335	166	351
90%		° C	403	182	423
Point d'ébullition final (99,50 %)		° C	574	195	573

La coupe naphta 2 est soumise à une étape b) d'hydrogénation sélective réalisée dans un réacteur en lit fixe et en présence d'hydrogène 5 et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective de type NiMo sur alumine dans les conditions indiquées dans le tableau 3.

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

Température moyenne d'hydrogénation sélective (WABT)	°C	180
Pression Partielle d'Hydrogène en sortie du réacteur	MPa abs	5,75
H ₂ /HC en entrée du réacteur (couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	20
VVH (débit volumique de charge/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	2
Nombre de lits	-	1
Exotherme réactionnel, soit ΔT du réacteur	°C	< 25°C

A l'issue de l'étape b) d'hydrogénation sélective, la totalité des dioléfinés initialement présentes dans la charge a été convertie ainsi qu'une très légère fraction des monooléfinés (< 5% pds). Compte tenu de la forte exothermicité des réactions en jeu, la concentration des

oléfines/dioléfines au sein de la charge naphta pose un enjeu en termes de contrôle du profil thermique.

Selon le tableau 3, la différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur est raisonnable ($\Delta T < 25^{\circ}\text{C}$) dans les conditions opératoires choisies.

5

L'effluent hydrogéné sélectivement 8 issu de l'étape b) d'hydrogénation sélective est soumis directement, sans séparation, à une étape c) d'hydrogénation réalisée en lit fixe et en présence d'hydrogène 9, et d'un catalyseur d'hydrogénation de type NiMo sur alumine dans les conditions présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : conditions de l'étape c) d'hydrogénation

Température moyenne d'hydrogénation (WABT)	$^{\circ}\text{C}$	280
H ₂ /HC en entrée du réacteur (couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge totale) (3)	Nm ³ /m ³	200
VVH (débit volumique de charge/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	0,5

10 (3) Ici défini par rapport au volume de charge totale liquide dans les conditions standard, soit charge fraîche + recycle/quench liquide si applicable

A l'issue de l'étape c) d'hydrogénation, la totalité des oléfines initialement présentes dans la charge a été convertie. Compte tenu de la forte exothermicité des réactions en jeu, la concentration de ces composés au sein de la charge naphta pose un enjeu au niveau du

15 contrôle du profil thermique. L'exotherme de cette section réactionnelle est maîtrisée soit par injection d'un flux gazeux (option 1 – quench gazeux), soit par injection d'un flux liquide, notamment la coupe naphta hydrotraitée recyclée (option 2 – quench liquide) (tableau 5).

Des configurations intermédiaires entre ces 2 options en termes de nombre de lits, taux de recycle, nature du quench (gaz et/ou liquide) sont possibles en vue de maîtriser l'exotherme

20 réactionnel.

Tableau 5 : Maitrise de l'exotherme de l'étape c) d'hydrogénation

	Option 1 – quench gaz	Option 2 – quench liquide
Mise-en-œuvre procédé	- <u>Nature du quench</u> : gaz riche en H₂ issu de l'étape e) de séparation - <u>Point(s) d'injection</u> : quench gaz entre chaque lit	- <u>Nature du quench</u> : effluent liquide hydrotraité issu de l'étape e) de séparation - <u>Point(s) d'injection</u> : en amont du lit 1 (en dilution avec la charge) et une injection entre les lits 1 et 2
Nombre de lits	6	2
Taux de recyclage	<u>Couverture d'H₂ à l'entrée des lits</u> : - Lit 1 : 200 NL/L en entrée - Lit 6 : 1 200 NL/L en entrée	<u>Quantité d'effluent liquide recyclé</u> : - Au lit 1 : ratio pondéral entre la fraction liquide recyclée et charge naphta = 1 - Entre lits 1 et 2 : ratio pondéral entre le débit effluent liquide recyclé et charge naphta = 0,35
ppH ₂ minimum au sein de l'étape c)	3,5 MPa en sortie du lit 1	3,5 MPa en sortie du lit 2
Exotherme soit ΔT par lit	< 25°C	< 25°C

5 L'effluent hydrogéné 10 issu de l'étape c) d'hydrogénation est soumis directement, sans séparation, à une étape d) d'hydrotraitement réalisée en lit fixe et en présence d'hydrogène 11, et d'un catalyseur d'hydrotraitement de type NiMo sur alumine dans les conditions présentées dans le tableau 6. Une fraction du gaz riche en hydrogène issu de l'étape e) de séparation est mélangée avec l'effluent hydrogéné issu de l'étape c) afin de satisfaire les critères de température moyenne (WABT) et ratio H₂/HC de l'étape d) d'hydrotraitement.

Tableau 6 : conditions de l'étape d) d'hydrotraitement

		Option 1 – quench gaz	Option 2 – quench liquide
Température moyenne d'hydrotraitement (WABT)	°C	280	280
Pression Partielle d'Hydrogène en sortie du réacteur	MPa abs	5,2	3,5
H ₂ /HC (couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge) (3)	Nm ³ /m ³	1 300	250
VVH (débit volumique de charge/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	0,5	0,5
Nombre de lits	-	1	1
Exotherme soit ΔT par lit	°C	< 5	< 5

(3) Ici défini par rapport au volume de charge totale liquide dans les conditions standard, soit charge fraîche + recycle/quench liquide si applicable

A l'issue de l'étape d) d'hydrotraitement, les composés soufrés, azotés ainsi que les

- 5 aromatiques sont convertis de manière suffisante à satisfaire les spécifications d'entrée du vapocraqueur (tableau 8). D'un point de vue exotherme réactionnel, il faut noter que :
- D'une part, le phénomène de reconcentration observé pour les oléfines/dioléfines au sein de la coupe naphta n'est pas valable pour les composés soufrés, azotés et aromatiques
 - 10 - L'exotherme des réactions d'hydrodézotation, d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation des aromatiques est moins élevé que pour l'hydrogénation des oléfines.

Ainsi, selon le tableau 6, la différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur d'hydrotraitement ne pose pas d'enjeu ($\Delta T < 5^\circ\text{C}$) dans le procédé selon l'invention.

- 15 L'effluent hydrotraité 12 issu de l'étape d) d'hydrotraitement est soumis à une étape e) de séparation dans laquelle un flux d'eau est injecté dans l'effluent issu de l'étape d) d'hydrotraitement ; le mélange ayant atteint une température de 45°C, il est ensuite séparé dans un ballon séparateur de manière à obtenir un effluent gazeux riche en hydrogène envoyé dans une colonne de lavage des gaz acides et un effluent liquide qui est ensuite
- 20 traité dans un ballon séparateur diphasique de manière à obtenir un effluent aqueux et une coupe naphta lavée. La coupe naphta lavée est ensuite envoyée dans une colonne de stripage de manière à obtenir une coupe naphta débarrassée de ses impuretés. La coupe

- naphta peut aussi, selon l'option 2) des tableaux 5 et 6, être recyclée vers l'étape c) d'hydrogénation de manière à maîtriser les exothermes réactionnels. Les rendements et qualités obtenues après séparation sont indiqués dans le tableau 7 (les rendements correspondant aux rapports des quantités massiques des différents produits obtenus par rapport à la masse de charge en amont de l'étape b), exprimés en pourcentage et notés % m/m). Les différentes options 1 et 2 n'ont par ailleurs pas d'effets sur les rendements et qualité des produits.

Tableau 7 : rendements des différents produits obtenus après séparation et fractionnement

NH ₃ + H ₂ S	% m/m	0,1
C1-C4	% m/m	0,3
Coupe liquide naphta après stripage PI+	% m/m	100,4

- Les caractéristiques de la coupe liquide naphta PI+ obtenue après l'étape e) de séparation sont présentées tableau 8 :

Tableau 8 : caractéristiques de la fraction liquide naphta PI+

Propriété	Méthode	Unité	Coupe Naphta PI+
Masse Volumique à 15°C	NF EN ISO 12185	g/cm ³	0,740
Indice de Brome	ASTM D1159	g/100g	< 0,8
S	ASTM D5453	mg/kg	2
N	ASTM D4629	mg/kg	< 5
Cl	ASTM D7536	ppb poids	Non détecté
Si	ASTM D5185	mg/kg	< 0,2
Fe	ASTM D5185	mg/kg	Non détecté
Métaux totaux	ASTM D5185	mg/kg	Non détecté
Distillation Simulée	ASTM D2887		
Point d'ébullition initial (0,50 %)		° C	52
10%		° C	75
30%		° C	118
50%		° C	144
70%		° C	163
90%		° C	180
Point d'ébullition final (99,50 %)		° C	194

La coupe naphta PI+ présente une composition compatible avec une unité de vapocraquage puisque :

- elle ne contient pas de dioléfines et peu de monooléfines ;
- elle présente une teneur en élément chlore très faibles (teneur non détectée) et inférieures à la limite requise pour une charge de vapocraqueur (≤ 50 ppb poids) ;

- elle présente des teneurs en métaux, en particulier en fer (Fe) et en silicium, très faibles (teneur en métaux non détectée; teneurs en Fe non détectée ; teneur en Si < 0.2 ppm pds) 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 ; ≤ 0.6 ppm poids pour le Si) ;
- enfin elle contient peu de soufre (2 ppm poids) et peu d'azote (< 5 ppm poids), ces teneurs sont très inférieures aux limites requises pour une charge de vapocraqueur (≤ 500 ppm poids, de préférence ≤ 200 ppm poids pour S et N).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) une étape de préfractionnement de la charge pour obtenir une coupe naphta et au moins une coupe plus lourde,
- b) une étape d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle alimentée par ladite coupe naphta et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température moyenne
- 10 entre 100 et 260°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 hydrogéné sélectivement,
- c) une étape d'hydrogénation mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrogénation, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n
- 15 étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrogénation, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant alimentée au moins par ledit effluent hydrogéné sélectivement issu de l'étape b) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant mise en œuvre à une température moyenne entre 180 et 380°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et
- 20 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrogéné,
- d) optionnellement une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins
- 25 un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape c) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 200 et 400°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
- 30 obtenir un effluent d'hydrotraité ;
- e) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrogéné issu de l'étape c) ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape d) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée dans une section de séparation à une température entre 20 et 300°C, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et une coupe naphta débarrassée de ses impuretés.
- 35 2. Procédé selon la revendication 1 comprenant l'étape d) d'hydrotraitement.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe naphta obtenue à l'étape e) est au moins en partie envoyée dans une unité de vapocraquage.
4. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le vapocraquage est réalisé dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C et à une
5 pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa relatif en présence de vapeur d'eau.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel un diluant liquide et/ou gazeux est injecté dans l'étape b), c) et/ou d).
6. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le diluant liquide est une partie de
10 la coupe naphta obtenue à l'étape e) et le diluant gazeux est l'effluent gazeux obtenu à l'étape e).
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins une étape de prétraitement de la charge ou de la coupe naphta obtenue à l'étape a), ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre avant ou après l'étape a) de préfractionnement et en
15 amont de l'étape b) d'hydrogénation sélective et comprend une étape d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape de stripage gazeux.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit catalyseur
20 d'hydrogénation sélective de l'étape b) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit catalyseur
25 d'hydrogénation de l'étape c) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant soit au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB, soit au moins un élément du groupe VIII.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit un catalyseur
30 d'hydrotraitement de l'étape d) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée d'une huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite
5 étape a) de préfractionnement est effectuée de manière à obtenir ladite coupe naphta et au moins une coupe distillats moyens et une coupe gazole sous vide.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une partie de ladite coupe lourde, ou de ladite coupe distillats moyens et/ou de ladite coupe gazole sous vide est réintroduite dans l'étape c) et/ou d).
- 10 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une partie de ladite coupe lourde, ou de ladite coupe distillats moyens et/ou de ladite coupe gazole sous vide est soumise à une étape d'hydrotraitement dédiée, dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur
15 d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ladite coupe lourde, ou ladite une coupe distillats moyens et/ou ladite coupe gazole sous vide et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 430°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire
20 entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent lourd d'hydrotraité.
15. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel au moins une partie de l'effluent lourd hydrotraité est envoyée dans une étape d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun
25 au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée au moins par ledit effluent lourd hydrotraité et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 480°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent
30 hydrocraqué.

16. Procédé selon les revendications 1 à 14, dans lequel au moins une partie de ladite coupe lourde, ou de ladite coupe distillats moyens et/ou de ladite coupe gazole sous vide, ou de l'effluent lourd hydrotraité est envoyé dans une étape de craquage catalytique en lit fluidisé mise en œuvre dans une section réactionnelle de craquage catalytique en lit fluidisé dans un
- 5 réacteur sensiblement vertical soit en mode ascendant soit en mode descendant en présence d'un catalyseur de zéolite à une température de réacteur comprise entre 450°C et 600°C avec un temps de contact dans le réacteur inférieur à 1 minute.
17. Produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 16.
18. Produit selon la revendication 17 comprenant une teneur de carbone biologique selon
- 10 ASTM D6866 comprise entre 0 et 70 % poids.