

PROCEDE DE PRODUCTION D'OLEFINES PAR VAPOCRAQUAGE PAR VALORISATION D'UN GAZ DE PYROLYSE

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). La présente invention vise à maximiser la production d'oléfines constitutives des polymères de plastique et/ou de pneus et/ou de CSR à travers une unité de vapocraquage grâce à la
10 valorisation des gaz légers de pyrolyse, permettant ainsi une augmentation significative du rendement en oléfines et une diminution de l'impact environnemental.

TECHNIQUE ANTERIEURE

Les plastiques issus des filières de collecte et de tri ou les pneus recyclés ou encore
15 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,
20 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, est généralement valorisée en tant que charge d'une unité de vapocraquage afin de (re)créer des oléfines, ces dernières étant des monomères constitutifs de certains polymères. Les huiles de
25 pyrolyse ont des impuretés à des teneurs souvent élevées et incompatibles avec les unités de vapocraquage ou les unités situées en aval des unités de vapocraquage, notamment les procédés de polymérisation et les procédés d'hydrogénation sélective, ce qui nécessite souvent des étapes de purification en amont de l'étape de vapocraquage, par exemple par au moins une étape d'hydrotraitement.

30 Quant à la phase gaz légère issue de la pyrolyse, elle est généralement utilisée (recyclée) comme combustible pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction de

pyrolyse. De tels procédés sont par exemples décrits dans WO2005/087897, WO2018/000050, US2018/0010050, US2018/0142164, WO2014/006273 ou encore US2015/0080624.

Une autre manière de valoriser la phase gaz légère est de l'envoyer, éventuellement après un prétraitement pour enlever notamment l'H₂S, directement à une unité de vapocraquage afin d'augmenter le rendement en oléfines. De tels procédés sont par exemples décrits dans WO2016142808, WO2016142809 ou encore WO2018069794. Cependant, aucun des documents ne décrit l'élimination du CO et du CO₂ avant l'introduction dans le vapocraqueur.

Le fait d'envoyer cette phase gaz légère à une unité de vapocraquage se heurte cependant à deux contraintes :

- la première est qu'il est souvent nécessaire de purifier cette phase gaz légère (par désulfuration, déchloration, déazotation) avant l'envoi dans une unité de vapocraquage afin de préserver une opération stable et sans modification substantielle de l'unité de vapocraquage. Si la majorité des impuretés (chlore, soufre, azote, métaux ...) peuvent être traitées en amont de l'étape de vapocraquage par des procédés d'hydrotraitement (HDT), les CO et CO₂ présents dans la phase gaz légère doivent être également éliminés car d'une part la présence du CO a un impact négatif (inhibiteur) sur l'activité des catalyseurs mises en œuvre dans des unités situées en aval du vapocraqueur et d'autre part la présence de CO₂ peut provoquer une formation de cristaux de glace dans le train froid du vapocraqueur.
- la seconde est qu'il est avantageux de préserver la possibilité d'utiliser au moins une partie de la phase gaz légère issue de la pyrolyse pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction de pyrolyse afin de réduire la dépendance énergétique ainsi que l'empreinte carbone du site de production.

La présente invention permet de répondre aux deux contraintes ci-dessus de manière simultanée en introduisant une étape de compression de la phase gaz légère de pyrolyse de manière à condenser au moins les hydrocarbures C₃+ et ensuite les séparer des gaz incondensables (principalement H₂, CO, CO₂, C₁ et C₂). Le flux condensé contenant les hydrocarbures C₃+ est avantageusement envoyé vers une unité de purification (HDT) de manière à répondre aux spécifications requises pour

être utilisé comme charge d'une unité de vapocraquage. Alternativement, si le flux condensé riche en hydrocarbures C3+ est d'une qualité satisfaisante, il peut être directement envoyé, éventuellement avec une autre charge d'hydrocarbures, dans une unité de vapocraquage.

- 5 Quant aux produits légers contenus dans les gaz incondensables ils sont avantageusement utilisés comme combustible pour apporter l'énergie nécessaire pour opérer par exemple l'unité de pyrolyse. Dans le cadre de l'invention, les conditions de l'étape de compression peuvent être ajustées en fonction des besoins énergétiques de l'unité de pyrolyse afin de produire plus ou moins de produits légers incondensables.

10

RESUME DE L'INVENTION

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de production d'oléfines d'une charge contenant du plastique et/ou des pneus et/ou des combustibles solides de récupération, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

15

- (a) on effectue une étape de pyrolyse d'une charge contenant du plastique et/ou des pneus et/ou des combustibles solides de récupération dans une unité de pyrolyse de manière à récupérer au moins un premier effluent gazeux contenant en mélange de H₂, CO, CO₂ et des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C1 à C6 et un premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C7+ ;

20

- (b) on comprime puis on refroidit ledit premier effluent gazeux issu de l'étape a), puis on sépare dans une unité de séparation ledit premier effluent gazeux comprimé et refroidi de manière à obtenir un deuxième effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C3+ et un deuxième effluent gazeux résiduel concentré en H₂, CO et CO₂ ;

25

- (c) on introduit ledit deuxième effluent liquide dans une unité de vapocraquage en présence de vapeur d'eau de manière à produire des oléfines.

30

Selon une variante, ledit premier effluent liquide est introduit dans ladite unité de vapocraquage de l'étape c).

Selon une variante, dans l'étape b) on introduit au moins une partie du premier effluent liquide dans ladite unité de séparation, en mélange ou non avec ledit premier effluent gazeux comprimé, puis on sépare le mélange de manière à obtenir un effluent liquide intermédiaire et ledit deuxième effluent gazeux résiduel concentré en H₂, CO et CO₂,
5 puis on sépare dans une deuxième unité de séparation ledit effluent liquide intermédiaire de manière à obtenir ledit deuxième effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C₃+ et un troisième effluent gazeux résiduel concentré en H₂, CO et CO₂.

Selon une variante, on effectue une étape de purification dudit deuxième effluent
10 liquide issu de l'étape b) dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage de l'étape c).

Selon une variante, on effectue une étape de purification dudit ledit premier effluent liquide issu de l'étape a) dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage de l'étape c).

15 Selon une variante, l'étape b) est effectuée de telle manière que lors de la ou les séparation(s) la pression est comprise entre 0,5 et 2,5 MPa relatif, de préférence comprise entre 1,0 et 1,5 MPa relatif, et la température est comprise entre 20 et 55°C, de préférence comprise entre 30 et 45°C.

Selon une variante, l'étape de purification comprend une étape de prétraitement
20 dudit deuxième effluent liquide issu de l'étape b) et/ou dudit premier effluent liquide issu de l'étape a), ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre en amont de l'étape c) 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
25 aqueuse et/ou une étape de stripage gazeux.

Selon une variante, l'étape de purification comprend 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
30 section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée par ledit deuxième effluent liquide issu de l'étape b), éventuellement prétraité, et/ou ledit premier effluent liquide issu de l'étape a), éventuellement prétraité, et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 150 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 deuxième effluent liquide purifié et/ou un premier effluent liquide purifié.

Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrotraitement 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 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, l'étape d'hydrotraitement est suivie d'une étape de lavage/séparation, alimentée par ledit deuxième effluent liquide purifié, éventuellement
10 prétraité, et/ou ledit premier effluent liquide purifié, éventuellement prétraité, et une solution aqueuse pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et ledit deuxième effluent liquide purifié lavé et/ou ledit premier effluent liquide purifié lavé.

Selon une variante, ledit deuxième effluent liquide purifié, éventuellement prétraité et/ou lavé, et/ou ledit premier effluent liquide purifié, éventuellement prétraité et/ou
15 lavé, est soumis à au moins une étape de fractionnement dans une unité de fractionnement pour obtenir au moins un flux gazeux et au moins un flux liquide d'hydrocarbures en C3+.

Selon une variante, l'unité de fractionnement comprend une colonne dépentaniseur de laquelle on soutire un flux liquide d'hydrocarbure C3-C4 et un flux liquide
20 d'hydrocarbures C5+.

Selon une variante, au moins un des flux liquides issu de l'étape de fractionnement est au moins en partie envoyé dans l'unité de vapocraquage de l'étape c).

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

Selon une variante, dans l'étape de vapocraquage c) le temps de séjour des composés hydrocarbonés est inférieur ou égale à 1,0 seconde et la quantité d'eau introduite, sous forme de vapeur d'eau, est comprise entre 0,3 et 3,0 kg d'eau par kg de composés hydrocarbonés en entrée de l'étape de vapocraquage c).

30 Selon une variante, la charge est constituée de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération.

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.

Dans la suite du texte, on entend par « gaz de pyrolyse » un gaz issue de la pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR, sauf indication contraire.

- 5 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.

- 10 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
15 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
20 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)
25 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

La charge

Les déchets plastiques sont généralement des mélanges de plusieurs polymères. La charge utilisée dans le procédé selon l'invention peut comprendre seul ou en

5 mélange du 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

10 outre contenir, de manière minoritaire, de la biomasse 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

15 carbone, etc.) et de fibres textiles et métalliques pour leur propriété de renfort.

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

20 déchets d'activités économiques ou de déchets de construction démolition. Les CSR sont généralement un mélange de n'importe quel déchet combustible tel que des pneus usés, des sous-produits alimentaires (graisses, farines animales, etc.), des déchets de viscose et de bois, des fractions légères issues de déchiqueteuses (par exemple de véhicules usagés, d'équipements électriques et électroniques (DEEE),

25 des déchets ménagers et commerciaux, des résidus du recyclage de divers types de déchets, dont de certains déchets municipaux, les déchets plastiques, textiles, bois entre autres. Les CSR contiennent en général des déchets plastiques.

La charge utilisée dans le procédé selon l'invention contient du plastique et/ou des pneus et/ou des CSR. De préférence la charge est constituée de plastique et/ou de

30 pneus et/ou de CSR. Dans le cas d'un mélange de plastiques, de pneus et/ou de CSR, ce mélange peut être effectué dans n'importe quelle proportion.

Etape a) de pyrolyse

Selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on effectue une étape de pyrolyse d'une charge contenant du plastique et/ou des pneus et/ou des CSR dans une unité de pyrolyse de manière à récupérer au moins un premier effluent gazeux contenant en
5 mélange de H₂, CO, CO₂ et des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C₁ à C₆, aussi appelé gaz de pyrolyse, et un premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C₇+ (i.e. ayant une teneur en hydrocarbures C₇+ supérieure ou égale à 50% poids par rapport à la masse de l'effluent liquide), aussi appelé huile de pyrolyse.

10 L'étape de pyrolyse de la charge contenant du plastique et/ou des pneus et/ou des CSR 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).

L'étape de pyrolyse est généralement effectuée à une température comprise entre
15 250°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
20 faible sévérité produit des huiles de pyrolyse riches en mono- et di-oléfinés ainsi qu'une quantité significative 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
25 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.

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
30 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 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
5 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 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
10 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 (N₂), de la vapeur, des gaz produits ou des combinaisons de ceux-ci.

L'étape de pyrolyse permet de produire au moins un premier effluent gazeux contenant
15 en mélange de H₂, CO, CO₂ et des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C1 à C6, aussi appelé gaz de pyrolyse, et un premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C7+, aussi appelé huile de pyrolyse.

Ledit premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C7+ est une huile de pyrolyse, avantageusement sous forme liquide à température ambiante.
20 L'huile de pyrolyse comprend en particulier un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines (n- et i-paraffines), des oléfines (mono- et/ou dioléfines), des naphthènes et des aromatiques. Au moins 80% poids de ces composés hydrocarbonés ont de préférence un point d'ébullition inférieur à 700°C, et de manière préférée inférieur à 550°C. En particulier, selon l'origine de la charge
25 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 paraffines, des naphthènes, des oléfines et des aromatiques est égale à 100 % poids des composées hydrocarbonés.

30 Ledit premier effluent liquide contient majoritairement des hydrocarbures C7+, c'est-à-dire un teneur en hydrocarbures C7+ supérieure ou égale à 50% poids par rapport à la masse dudit premier effluent liquide.

L'huile de pyrolyse peut comprendre des dioléfines. La teneur en dioléfines 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 la réaction d'addition de Diels-Alder entre les dioléfines conjuguées 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 MAV varie entre 5 et 100 mg/g dans les huiles de pyrolyse.

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

L'huile de pyrolyse peut comprendre, et le plus souvent comprend, en outre des impuretés comme des métaux, notamment du fer, du silicium, des composés halogénés, notamment des composés chlorés. Ces impuretés peuvent être présentes dans l'huile de pyrolyse 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'éléments chlore.

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.

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.

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.

Quant audit premier effluent gazeux issu de la pyrolyse, aussi appelé gaz de pyrolyse, il contient en mélange de l'H₂, du CO, du CO₂ et des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C1 à C6. Il peut également contenir des halogènes (notamment sous formes de composés chlorés), de l'eau, du soufre et de l'azote.

Ledit premier effluent gazeux contient généralement des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C1 à C6 à une teneur d'au moins 20 % en volume, de préférence d'au moins 30 % en volume et de manière particulièrement préférée d'au moins 40 % en volume par rapport au volume total dudit premier effluent gazeux.

10 Ledit premier effluent gazeux contient généralement du CO et du CO₂ à une teneur d'au moins 1 % en volume, généralement d'au moins 2 % en volume et souvent d'au moins 3 % en volume par rapport au volume total dudit premier effluent gazeux.

Ledit premier effluent gazeux issu de la pyrolyse peut contenir des halogènes, notamment du chlore, suivant la nature de la charge pyrolysée. Ledit premier effluent gazeux issu de la pyrolyse contient généralement des halogènes, et notamment du chlore à une teneur supérieure à 25 ppm poids, généralement supérieur à 50 ppm poids, et souvent supérieure à 70 ppm poids par rapport au poids total dudit premier effluent gazeux.

20 **Etape b) de compression, de refroidissement et de séparation du gaz de pyrolyse**

Le traitement dudit premier effluent gazeux selon l'invention lors de l'étape b) est opéré de manière à condenser les hydrocarbures en C3+ contenu dans le premier effluent gazeux dans une phase liquide (aussi appelé condensat), tandis que les composés H₂, CO, CO₂, et les hydrocarbures légers C1 à C2 sont séparés dans un flux gazeux incondensable.

C'est en effet la condensation des hydrocarbures en C3+ du gaz de pyrolyse qui permet d'accroître le rendement en oléfines lors de l'étape de vapocraquage, tout en limitant en même temps notamment la présence de CO et de CO₂ dans le condensat afin de limiter la désactivation des catalyseurs des étapes de purification lorsqu'elles

- sont présentes mais également celle des catalyseurs qui sont éventuellement mis en œuvre dans les unités en aval du vapocraqueur pour le traitement (« polishing » selon la terminologie anglo-saxonne) des produits formés par le vapocraqueur. Cette étape b) permet d'extraire ainsi sélectivement les composés valorisables
- 5 (hydrocarbures C3+, notamment en C3 à C6) pour le vapocraqueur.

Le flux gazeux restant est incondensable et peut être utilisé pour apporter de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'étape de pyrolyse.

- Ainsi, lors de l'étape b) du procédé selon l'invention, on comprime puis on refroidit ledit
- 10 premier effluent gazeux issu de l'étape a), puis on sépare dans une unité de séparation ledit premier effluent gazeux comprimé et refroidi de manière à obtenir un deuxième effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C3+, notamment en C3 à C6, et un deuxième effluent gazeux résiduel concentré en H₂, CO et CO₂.

- 15 L'étape b) est effectuée de telle manière que lors de la séparation la pression relative est comprise entre 0,5 et 2,5 MPa relatif (5 et 25 bars relatifs ou barg selon la terminologie anglo-saxonne) et la température est comprise entre 20 et 55°C. De préférence la pression est comprise entre 1,0 et 1,5 MPa relatif, et la température est comprise entre 30 et 45°C, voire entre 35 et 40°C.

- 20 La compression dudit premier effluent gazeux est généralement effectuée dans au moins un compresseur. Le refroidissement dudit premier effluent gazeux est généralement effectué par un échangeur de chaleur.

- La séparation 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
- 25 séparateur(s) (ballon(s)), et/ou une ou plusieurs colonne(s) de stripage, 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, la séparation est effectuée dans un ballon séparateur.

- L'étape b) permet d'obtenir un deuxième effluent liquide contenant majoritairement
- 30 des hydrocarbures C3+ et un deuxième effluent gazeux résiduel contenant du H₂, CO, CO₂, et les hydrocarbures légers C1 à C2.

On entend par un deuxième effluent liquide contenant « majoritairement des hydrocarbures C3+ », un effluent liquide ayant une teneur en hydrocarbures C3+ supérieure ou égale à 50 % poids par rapport au poids dudit deuxième effluent liquide.

Ledit deuxième effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C3+-C6 est pauvre en CO et CO₂. On entend par « pauvre en CO et CO₂ » une teneur en CO et CO₂ inférieure ou égale à 5000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 3000 ppm poids par rapport au poids dudit deuxième effluent liquide.

En effet, suite à l'enchaînement de compression, refroidissement et séparation de l'étape b), le CO et CO₂ (et le H₂) se trouvent concentrés dans ledit deuxième effluent gazeux résiduel. Ceci permet de récupérer ledit deuxième effluent liquide ayant une teneur en CO et CO₂ acceptable pour être envoyé dans l'étape c) de vapocraquage ou dans une étape de purification en amont de l'étape c) de vapocraquage.

Selon un autre mode de réalisation, on peut introduire au moins une partie du premier effluent liquide issue de l'étape a) de pyrolyse dans ladite unité de séparation, en mélange ou non avec ledit premier effluent gazeux comprimé. Plus particulièrement, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape b) dans laquelle on introduit au moins une partie du premier effluent liquide dans ladite unité de séparation, en mélange ou non avec ledit premier effluent gazeux comprimé, puis on sépare le mélange de manière à obtenir un effluent liquide intermédiaire et ledit deuxième effluent gazeux résiduel concentré en H₂, CO et CO₂, puis on sépare dans une deuxième unité de séparation ledit effluent liquide intermédiaire de manière à obtenir ledit deuxième effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C3+ et un troisième effluent gazeux résiduel concentré en H₂, CO et CO₂.

Ce mode de réalisation permet d'extraire d'avantage des composants organiques du premier effluent gazeux dans la phase liquide issu de la séparation. Les composants récupérés comprennent les hydrocarbures en C3 (par exemple le propane, le propylène) et les hydrocarbures ayant des points d'ébullition plus élevés, mais peuvent également inclure des hydrocarbures en C2 (par exemple l'éthylène, l'éthane) en tant que matières premières pétrochimiques précieuses. De plus, ce mode de réalisation vise à maximiser la récupération des composés chlorés organiques et autres impuretés pour nettoyer le premier effluent gazeux et concentrer les impuretés dans

la phase liquide pour être davantage purifiée dans une étape de purification. La mise en contact du premier effluent gazeux avec le premier effluent liquide à pression élevée diminue la pression partielle de la vapeur dans le liquide de la séparation, entraînant ainsi les composants organiques les plus lourds de la phase vapeur du premier effluent gazeux dans la phase liquide, créant un effet « d'éponge ». Il existe plusieurs options pour envoyer tout ou partie du premier effluent liquide vers la séparation :

- le premier effluent liquide issue de l'étape a) est envoyé directement dans l'unité de séparation
- le premier effluent liquide issue de l'étape a) est mélangé au premier effluent gazeux comprimé en amont ou en aval de son refroidissement et le mélange est envoyé vers l'unité de séparation.

Dans ce mode de réalisation, la séparation du mélange peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple un ballon séparateur ou une colonne absorbante dans laquelle le premier effluent liquide est introduit en haut et le premier effluent gazeux est introduit en bas.

La phase gazeuse issue de la séparation du mélange, le deuxième effluent gazeux résiduel, a une teneur en impuretés plus faible que le premier effluent gazeux permettant ainsi une utilisation plus aisée comme combustible soit pour l'unité de pyrolyse ou une application externe, ou encore comme charge pour le vapocraqueur.

Le liquide récupéré de la séparation du mélange, l'effluent liquide intermédiaire, est ensuite traité dans une deuxième unité de séparation pour produire ledit deuxième effluent liquide et un troisième effluent gazeux résiduel. Cette étape de séparation permet d'avantage l'élimination des composants légers tels que H₂, CO et/ou CO₂ de l'effluent liquide intermédiaire, généralement à une teneur au plus de 1 000 ppm, souvent moins de 100 ppm, mais de préférence moins de 10 ppm poids de composants légers. Le retrait de ces composants les empêchent de pénétrer soit dans l'unité de vapocraquage, soit dans l'unité de purification.

La séparation de l'effluent liquide intermédiaire peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue de l'homme du métier telle que par exemple par distillation (par exemple par une colonne de distillation à plateaux, ou une colonne de

distillation à garnissage), la combinaison d'un ou plusieurs ballon(s) séparateur(s), une membrane de pervaporation, ou toute combinaison de ceux-ci.

La séparation de l'effluent liquide intermédiaire peut être effectuée dans les mêmes gammes de pression et de température que la séparation du mélange. Les conditions de pression et de températures peuvent être identiques ou différents. Lorsqu'on utilise une colonne de distillation comme deuxième unité de séparation, la température de
5 séparation peut être comprise entre 80 et 150°C dans le fond de la colonne et la pression peut être comprise entre 1 et 1,5 MPa.

Ledit troisième effluent gazeux résiduel est concentré avec les composants légers qui peuvent inclure du CO, du CO₂, du méthane, mais comprend également certains composants d'hydrocarbures légers, notamment l'éthylène et des composés d'hydrocarbures plus lourds. Ledit troisième effluent gazeux résiduel peut être recyclé et mélangé au premier effluent gazeux en amont de sa compression ou son refroidissement de sorte qu'une partie des composants d'hydrocarbures légers puisse être récupérée dans la phase liquide de la séparation du mélange.

Optionnellement, ledit troisième effluent gazeux résiduel peut également être mélangé avec le deuxième effluent gazeux résiduel ou le combustible de l'unité de pyrolyse pour utiliser sa valeur énergétique comme combustible soit pour l'unité de pyrolyse, soit pour une application externe.

Etape c) de vapocraquage

Selon l'étape c) du procédé selon l'invention, on introduit ledit deuxième effluent
10 liquide (condensat) dans une unité de vapocraquage en présence de vapeur d'eau de manière à obtenir des oléfines.

Avantageusement, ledit premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C7+ (huile de pyrolyse) est également introduit dans ladite unité de vapocraquage de l'étape c), en mélange ou non avec ledit deuxième effluent liquide
15 (condensat).

Ledit deuxième effluent liquide (condensat) peut représenter entre 0,5 et 10% poids par rapport au poids total du mélange de charges introduit dans l'étape de vapocraquage.

Ladite étape c) de vapocraquage est avantageusement réalisée dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C, de préférence entre 750 et 850°C, et à une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa relatif en présence de vapeur d'eau. Le temps de séjour des composés hydrocarbonés est
5 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 c) de vapocraquage. La quantité d'eau introduite, 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.

10 L'étape de vapocraquage peut être réalisée dans plusieurs fours de pyrolyse en parallèle de manière à adapter les conditions opératoires aux différents flux alimentant l'étape de vapocraquage, et aussi à gérer les temps de décockage des tubes. Un four comprend un ou plusieurs tubes disposés en parallèle. Un four peut également désigner un groupe de fours opérant en parallèle. Par exemple, un four
15 peut être dédié au craquage de 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 comporte les fours de vapocraquage mais aussi les sous étapes associées au vapocraquage bien connues de l'Homme du métier. Ces sous étapes
20 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 de carbone, et une fraction comprenant de l'essence de pyrolyse, et éventuellement une fraction
25 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
30 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.

Cette étape de vapocraquage c) 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 d'oléfines totales comprenant 2, 3 et 4 atomes de carbone par rapport au poids de l'effluent de vapocraquage considéré. Lesdites oléfines en C2, C3 et C4 peuvent ensuite être avantageusement utilisées comme monomères de polyoléfines.

Selon un mode de réalisation, et lorsque ledit deuxième effluent liquide (condensat) et/ou ledit premier effluent liquide (huile de pyrolyse) ne rempli(ssen)t pas les spécifications (notamment en chlore) en entrée de l'unité de vapocraquage, ces spécifications peuvent être atteints par dilution en entrée de l'unité de vapocraquage avec une charge ne contenant pas ou très peu de chlore, par exemple une charge pétrolière. La charge pétrolière est de préférence choisie parmi le naphta, le kérosène, le gazole, ou des mélanges de telles charges.

Selon un autre mode de réalisation, ledit deuxième effluent liquide (condensat) et/ou ledit premier effluent liquide (huile de pyrolyse) ne remplissant pas les spécifications (notamment en chlore) en entrée de l'unité de vapocraquage peu(ven)t subir au moins une étape de purification avant d'être introduit(s) dans l'étape de vapocraquage c).

Etape(s) de purification en amont de l'étape de vapocraquage (optionnelle)

Ledit deuxième effluent liquide issu de l'étape b) (condensat) peut contenir des teneurs en impuretés trop élevées par rapport aux spécifications de l'unité de vapocraquage. Ces impuretés sont en particulier des composés halogénés, notamment des composés à base de chlore, mais aussi des dioléfines, des oléfines, des métaux, notamment du fer, du silicium, ou encore des hétéroéléments comme du soufre, de l'oxygène et de l'azote.

Les unités de vapocraquage exigent des puretés de charge très élevées, notamment des teneurs en chlore, en dioléfines, en oléfines et en métaux et en soufre peu élevées. La spécification de la teneur en chlore en entrée d'une unité de vapocraquage est typiquement de 3 ppm poids maximum, de préférence 1 ppm poids maximum.

Ledit deuxième effluent liquide issu de l'étape b) (condensat) peut ainsi subir au moins une étape de purification dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage afin d'atteindre les spécifications requises pour l'étape de vapocraquage c).

- 5 Il en est du même pour ledit premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C7+ issu de l'étape a) (huile de pyrolyse) qui peut comprendre en particulier des composés halogénés, notamment des composés à base de chlore, mais aussi des dioléfinés, des oléfinés, des métaux, notamment du fer, du silicium, ou encore des hétéroéléments comme du soufre, de l'oxygène et de l'azote, et des
- 10 insolubles.

Ledit premier effluent liquide issu de l'étape a) (huile de pyrolyse) peut ainsi également subir au moins une étape de purification dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage afin d'atteindre les spécifications requises pour l'étape de vapocraquage c).

- 15 L'étape de purification peut comprendre une étape d'hydrotraitement, éventuellement précédé d'un prétraitement et/ou éventuellement suivi d'une étape de lavage/séparation.

Selon une variante, seul ledit deuxième effluent liquide subit au moins une étape de purification dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage c).

- 20 Selon une autre variante, seul ledit premier effluent liquide subit au moins une étape de purification dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage c).

- Selon encore une autre variante, préférée, ledit deuxième effluent liquide et ledit premier effluent liquide subissent au moins une étape de purification dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage, de préférence dans la même
- 25 unité de purification. Ainsi, ledit deuxième effluent liquide (condensat) peut être envoyé, en mélange ou non, avec ledit premier effluent liquide (huile de pyrolyse) dans une étape d'hydrotraitement, suivi d'une étape de lavage/séparation.

- Selon encore une autre variante, ledit deuxième effluent liquide et ledit premier effluent liquide peuvent subir plusieurs étapes de purification dont certaines seules et
- 30 d'autres en commun. Ainsi, ledit premier effluent liquide (huile de pyrolyse) peut par

exemple subir un prétraitement, puis être envoyé avec ledit deuxième effluent liquide (condensat) dans une étape d'hydrotraitement, suivi d'une étape de lavage/séparation, ou encore directement dans l'étape de vapocraquage c).

Prétraitement (optionnel)

- 5 Une voie pour éliminer les impuretés contenues dans ledit deuxième effluent et/ou dans ledit premier effluent liquide est d'effectuer un prétraitement, généralement effectué après l'étape de pyrolyse, et en amont d'une étape d'hydrotraitement si elle est présente

- 10 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.

- 15 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 de stripage gazeux.

- 20 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.

- 25 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 6 à 10 du tableau périodique des éléments (nouvelle classification IUPAC).

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. Cette section de lavage peut comporter des équipements permettant de mettre en contact l'huile de pyrolyse et/ou le condensat avec la solution aqueuse et de séparer les phases de manière à obtenir la charge 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.

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 l'huile de pyrolyse et/ou le condensat, 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 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 l'huile de pyrolyse et/ou le condensat 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 l'huile de pyrolyse et/ou du condensat 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 au gaz d'extraction, suivi de la séparation du gaz d'extraction de l'huile de pyrolyse et/ou du condensat. Tout H_2 dissous restant dans l'huile de pyrolyse et/ou le condensat après l'étape d'extraction

du gaz n'est pas un problème, compte tenu de l'étape d'hydrotraitement effectuée généralement en aval.

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

- 5 Ladite étape optionnelle de prétraitement permet ainsi d'obtenir ledit deuxième effluent prétraité et/ou ledit premier effluent liquide prétraité qui peu(ven)t ensuite alimenter l'étape d'hydrotraitement ou être envoyé(s) dans l'étape de vapocraquage c), éventuellement après avoir effectué une étape de fractionnement.

Etape d'hydrotraitement (optionnel)

- 10 Une autre voie pour éliminer les impuretés contenues dans ledit deuxième effluent liquide et/ou dans ledit premier effluent liquide est d'effectuer une étape d'hydrotraitement en présence d'un catalyseur.

- Ainsi, l'étape de purification peut comprendre une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins
- 15 un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée par ledit deuxième effluent liquide issu de l'étape b), éventuellement prétraité, et/ou ledit premier effluent liquide issu de l'étape a), éventuellement prétraité, et un flux gazeux comprenant de
- 20 l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 150 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 deuxième effluent liquide purifié et/ou un premier effluent liquide purifié.

- Avantageusement, l'étape d'hydrotraitement met en œuvre les réactions
- 25 d'hydrotraitement bien connues de l'homme du métier, et plus particulièrement des réactions d'hydrotraitement telles que l'hydrodémétallation, l'hydrogénation des aromatiques, l'hydrodésulfuration et l'hydrodéazotation ainsi que l'hydrogénation des oléfines (mono et di-oléfines) et des composés halogénés (notamment chlorés).

- Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre à
- 30 une température moyenne (ou WABT telle que définie ci-dessous) d'hydrotraitement

entre 150 et 430°C, de préférence entre 280 et 380°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 5,0 h⁻¹, préférentiellement entre 0,2 et 2,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 1 h⁻¹. La couverture en hydrogène est
5 avantageusement comprise entre 50 et 1000 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge qui alimente l'étape d'hydrotraitement, et de préférence entre 50 et 500 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge, de manière préférée entre 100 et 300 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge.

La « température moyenne » d'une section réactionnelle correspond à la Weight
10 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 :

15
$$WABT = (T_{\text{entrée}} + T_{\text{sortie}})/2$$

avec $T_{\text{entrée}}$: la température de l'effluent en entrée de la section réactionnelle et
 T_{sortie} : la température de l'effluent en sortie de section réactionnelle.

La vitesse volumique horaire (VVH) est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de la charge, éventuellement prétraitée, par le volume de
20 catalyseur(s).

La couverture en hydrogène est définie comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique de charge, éventuellement prétraitée, sans tenir compte d'une éventuelle fraction recyclée, à 15°C (en normaux m³, noté Nm³, de H₂ par m³
25 de charge).

De préférence, le procédé selon l'invention comprend 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, de préférence entre un et dix, de manière préférée compris
30 entre deux et cinq, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement.

Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est alimentée au moins par ledit deuxième effluent liquide issu de l'étape b) et/ou ledit premier effluent liquide issu de l'étape a), et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, avantageusement au niveau du premier lit catalytique du premier réacteur en fonctionnement. Une injection d'au
5 moins une partie de la charge et/ou au moins une partie d'hydrogène entre les différents lits catalytiques est également possible.

La section réactionnelle d'hydrotraitement 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 la section réactionnelle
10 d'hydrotraitement peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé. Le flux gazeux comprenant de 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 comprenant de l'hydrogène est
15 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 réactionnelle. Ces flux gazeux supplémentaires sont appelés encore flux de refroidissement. Ils permettent de contrôler la température dans le réacteur dans lequel les réactions mises en œuvre sont généralement très exothermiques.

20 De manière préférée, l'étape d'hydrotraitement peut mettre en œuvre en amont du ou des catalyseurs d'hydrotraitement au moins un lit de garde contenant des adsorbants de type alumine, silice, silice-alumine, zéolithe et/ou charbon actif contenant éventuellement des métaux du groupe VIB et/ou VIII. On peut également utiliser une série de lits de garde avec des particules de différents diamètres,
25 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).

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

Selon une variante, la fonction hydro-déshydrogénante comprend en particulier au moins un 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
5 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
10 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 d'hydrotraitement comprend par exemple un catalyseur d'hydrotraitement comprenant entre 0,5% et
15 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
20 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
25 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.

Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrotraitement tel que décrit plus haut comprend en outre un ou plusieurs composés organiques contenant de
30 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 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.

Le support dudit catalyseur d'hydrotraitement est de préférence choisi parmi
5 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'hydrotraitement comprend un support d'alumine, éventuellement
10 dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride
phosphorique P_2O_5 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 B_2O_3 est présent, sa
concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et
15 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 (êta).

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

La préparation du catalyseur de l'étape d'hydrotraitement est connue et comprend
20 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. Le catalyseur peut aussi
être un catalyseur utilisé sous sa forme réduite, impliquant ainsi une étape de
réduction dans sa préparation.

25 Avant leur utilisation dans une étape du procédé, les catalyseurs sont généralement
soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active. 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 ou de
l'étape d'hydrotraitement, de préférence en amont de l'étape d'hydrotraitement afin
30 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 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 tertiononylpolsulfure. Le catalyseur peut également être sulfuré par le 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'agent sulfurant peut être injecté en continu.

Selon une variante, le deuxième effluent liquide hydrotraité et/ou le premier effluent liquide peu(ven)t être complété(s) avec un charge pétrolière conventionnelle ou une charge issue de la conversion de la biomasse qui est alors co-traitée dans le prétraitement et/ou l'étape d'hydrotraitement.

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

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 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
5 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 lignocellulosique, avec diverses méthodes de liquéfaction, telles que
10 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 glucidiques (cellulose, hémicellulose)
15 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.

Après l'étape d'hydrotraitement on obtient un deuxième effluent liquide purifié et/ou un premier effluent liquide purifié.

20 **Etape de lavage/séparation**

Selon une variante, l'étape d'hydrotraitement peut être suivie d'une étape de lavage/séparation, alimentée par ledit deuxième effluent liquide purifié, éventuellement prétraité, et/ou ledit premier effluent liquide purifié, éventuellement prétraité, et une solution aqueuse pour obtenir au moins un effluent gazeux, un
25 effluent aqueux et ledit deuxième effluent liquide purifié lavé et/ou ledit premier effluent liquide purifié lavé.

Cette étape lavage/séparation permet en particulier d'éliminer les sels de chlorure d'ammonium, qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par
30 l'hydrogénation des composés chlorés sous forme HCl notamment lors de l'étape d'hydrotraitement 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'hydrotraitement et/ou apportés par injection d'une amine puis dissolution dans l'eau, et ainsi de limiter les 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'hydrotraitement qui se dissolvent dans la solution aqueuse. Lorsque du H_2S est présent dans l'effluent hydrotraité issu de l'étape d'hydrotraitement, 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 50 et 450°C, préférentiellement entre 100 et 440°C, de manière préférée entre 200 et 420°C. Il est important d'opérer dans cette gamme de température (et donc de ne pas trop refroidir l'effluent de l'hydrotraitement) au risque de bouchage dans les lignes dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium. 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.

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 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 hydrotraité, suivi de la

5 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, un effluent hydrotraité lavé et un effluent gazeux partiellement lavé. Ledit effluent aqueux et l'effluent hydrotraité lavé peuvent ensuite être séparés dans un ballon décanteur afin d'obtenir

10 ledit effluent hydrotraité lavé et ledit effluent aqueux. 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

15 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

20 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

25 ledit deuxième effluent liquide et/ou le premier effluent liquide, un flux contenant un composé azoté telle que l'ammoniac ou une amine, par exemple la monoéthanolamine, la diéthanolamine et/ou la monodiéthanolamine peut être injecté 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

30 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 l'étape d'hydrotraitement, le système de recyclage pouvant comprendre une section de purification (par exemple d'adsorption de métaux lourds tel que le mercure).

10 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.

Une partie dudit deuxième effluent liquide purifié lavé et/ou dudit premier effluent liquide purifié lavé peut être recyclée en amont de l'étape d'hydrotraitement ce qui permet d'une part de diluer les impuretés et d'autre part de contrôler la température dans l'étape d'hydrotraitement dans laquelle des réactions mises en jeu peuvent être fortement exothermiques. Le fait de diluer les impuretés permet de limiter les réactions indésirables telles que la polymérisation des dioléfinés (formation de gomme) et/ou la formation de coke.

Selon un autre mode de réalisation, préféré, ledit deuxième effluent liquide purifié lavé et/ou ledit premier effluent liquide purifié lavé est/sont envoyé(s) en partie et de préférence en totalité, directement en entrée d'une unité de vapocraquage.

Etape de fractionnement (optionnelle)

Selon un mode de réalisation, ledit deuxième effluent liquide purifié, éventuellement prétraité et/ou lavé, et/ou ledit premier effluent liquide purifié éventuellement prétraité et/ou lavé, est soumis à au moins une étape de fractionnement dans une unité de fractionnement en amont de l'étape de vapocraquage pour obtenir au moins un flux gazeux et au moins un flux liquide d'hydrocarbures en C3+, par exemple une coupe naphta et au moins une coupe distillats moyens.

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 80 et 175°C.

On entend par « coupe distillats moyens » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition généralement supérieur à 175°C. La coupe lourde peut inclure des distillats moyens telles qu'une coupe diesel et/ou une coupe kérosène. Elle peut aussi comprendre des composés plus lourds.

- 5 Selon la destination ou l'utilisation des coupes issues de l'étape de fractionnement, 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 ou 200°C, voire 250°C.

- 10 L'étape de fractionnement permet en particulier d'éliminer les gaz dissous dans l'effluent liquide hydrocarboné, comme par exemple de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures légers C1 à C2.

L'étape de fractionnement est avantageusement opérée à une pression inférieure ou égale à 1,0 MPa abs., de préférence entre 0,1 et 1,0 MPa abs.

- 15 Selon un mode de réalisation, l'étape de fractionnement peut être opérée dans une section comprenant avantageusement au moins une colonne de stripage équipée d'un circuit de reflux comprenant un ballon de reflux. Ledit deuxième effluent liquide purifié, éventuellement prétraité et/ou lavé, et/ou ledit premier effluent liquide purifié éventuellement prétraité et/ou lavé peu(ven)t être éventuellement réchauffé(s) avant l'entrée dans la colonne de stripage. Ainsi, les composés les plus légers sont
- 20 entraînés en tête de colonne et dans le circuit de reflux comprenant un ballon de reflux dans lequel s'opère une séparation gaz/liquide. La phase gazeuse qui comprend les hydrocarbures légers C1 à C2, est soutirée du ballon de reflux, en un flux gazeux. La coupe naphta est avantageusement soutirée du ballon de reflux, en flux liquide. La coupe distillats moyens est avantageusement soutirée en fond de
- 25 colonne de stripage.

- Selon un autre mode de réalisation, l'étape de fractionnement peut être opérée dans une section comprenant un ou plusieurs ballon(s) séparateur(s). On utilisera avantageusement au moins un ballon séparateur dit basse pression à basse température afin d'éliminer les gaz dissous dans ledit deuxième effluent liquide
- 30 purifié, éventuellement prétraité et/ou lavé, et/ou ledit premier effluent liquide purifié éventuellement prétraité et/ou lavé.

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

- 5 Selon encore un autre mode de réalisation, l'étape de fractionnement peut être opérée dans une colonne dépentaniseur de laquelle on soutire, outre du flux gazeux, un flux liquide C3-C4 et un flux liquide C5+.

- 10 Au moins un des flux liquides obtenus par l'étape de fractionnement (coupe naphta, coupe distillats moyens, flux liquide C3-C4 ou encore flux liquide C5+) peu(ven)t être envoyés, en tout ou partie, vers l'étape de vapocraquage, à l'issue de laquelle des oléfines pourront être (re)formées pour participer à la formation de polymères.

- 15 Selon une autre variante, une partie du flux liquide C3-C4 peut être envoyée dans l'étape de vapocraquage, alors qu'une autre partie peut être utilisée comme gaz combustible pour apporter une portion de l'énergie nécessaire au fonctionnement par exemple de l'unité de pyrolyse. Le fait de séparer un flux liquide C3-C4 qui peut être
envoyé dans le vapocraqueur ou dans l'unité de pyrolyse permet ainsi d'ajuster les besoins énergétiques de l'unité de pyrolyse.

La ou les fractions gaz ou liquide issue(s) de l'étape de fractionnement peut (peuvent) faire l'objet de purification(s) complémentaire(s), par exemple un lavage aux amines, à l'eau ou à la soude.

- 20 Alternativement, une partie d'au moins un des flux liquides obtenus par l'étape de fractionnement est éventuellement recyclée dans au moins une des étapes du procédé (par exemple prétraitement ou hydrotraitement) et/ou envoyée vers une unité de stockage carburant, par exemple une unité de stockage naphta, une unité de stockage distillats moyens, issu de charges pétrolières conventionnelles.
- 25 Avantageusement, la ou les étape(s) de purification perme(en)t 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 la charge, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés azotés, les composés halogénés (notamment les composés chlorés), les composés oxygénés.
- 30

De préférence, la teneur en azote en sortie de l'étape de purification est inférieure à 10 ppm poids.

De préférence, la teneur en soufre en sortie de l'étape de purification est inférieure à 10 ppm poids.

- 5 De préférence, la teneur en oxygène en sortie de l'étape de purification est inférieure à 10 ppm poids.

De préférence, la teneur en métaux en sortie de l'étape de purification 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.

- 10 De préférence, la teneur en halogène (notamment chlore) en sortie de l'étape de purification est 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.

15

Etape d'hydrocraquage (optionnelle)

Selon une variante, le procédé de l'invention peut comprendre une étape d'hydrocraquage effectuée soit directement après l'étape d'hydrotraitement, soit après l'étape de fractionnement sur la coupe distillat moyens. Les composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C contiennent par rapport à des composés plus légers, plus de composés naphéniques, naphéno-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 naphtha), on peut transformer ces composés au moins en partie en composés légers par hydrocraquage, coupe généralement favorisée pour une unité de vapocraquage.

- 20
- 25
- 30
- Ainsi, le procédé de l'invention peut comprendre 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 au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par ledit effluent hydrotraité et/ou par la coupe distillat moyens issue de l'étape de fractionnement et un flux gazeux

comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 450°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 qui est envoyé dans l'étape de fractionnement, puis de préférence dans l'étape de vapocraquage c).

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 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.

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.

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 non réagit), laquelle est introduite dans la deuxième étape d'hydrocraquage comprenant une deuxième section réactionnelle d'hydrocraquage dédiée, différente à la 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 différentes.

Le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisé(s) dans la ou les étape(s)
5 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 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 alumines
10 halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydro-déshydrogénante est apportée par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et/ou au moins un métal du groupe VIII. Des fonctions hydro-déshydrogénantes de type NiMo, NiMoW, NiW sont préférées.

15 LISTE DES FIGURES

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

La Figure 1 représente le schéma d'un mode de réalisation général du procédé de la présente invention.

Une charge contenant des plastiques et/ou des pneus et/ou des CSR (1) est pyrolysée dans une unité de pyrolyse thermique ou catalytique (U1) conduisant à la
25 production d'au moins un premier effluent gazeux (2) (gaz de pyrolyse) contenant en mélange du H₂, CO, CO₂ et des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C1 à C6 et un premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C7+ (3) (huile de pyrolyse).

Ledit premier effluent gazeux (2) contenant en mélange du H₂, CO, CO₂ et des
30 hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C1 à C6 est ensuite comprimé (K1) puis refroidi (E1) afin de permettre la récupération dans un ballon séparateur

(D1) d'un deuxième effluent liquide (4) (condensat) contenant majoritairement des hydrocarbures C3 à C6 et peu de CO et CO₂, et d'un deuxième effluent gazeux résiduel (8) concentré en H₂, CO et CO₂ (flux gazeux incondensable).

- 5 Comme indiqué sur la figure 1, on soutire de l'unité de pyrolyse également un flux solide (10) qui contient du charbon (« char » selon la terminologie anglo-saxonne). Ledit deuxième effluent liquide (4) contenant majoritairement des hydrocarbures C3 à C6 est avantageusement envoyé dans une unité de purification (U2) mise en œuvre pour purifier ledit deuxième effluent liquide (4) afin d'atteindre les
- 10 spécifications d'une charge qui peut être traitée dans l'unité de vapocraquage (U3). Lorsque l'unité de purification est une unité d'hydrotraitement de l'hydrogène (5) est injecté.

Ledit premier effluent liquide contenant majoritairement des hydrocarbures C7+ (3) est avantageusement également introduit dans l'unité de purification (U2).

- 15 L'unité d'hydrotraitement peut être suivie d'une unité de lavage/séparation permettant notamment d'éliminer le chlore (sous forme HCl et sels) (non représenté).

- Ledit deuxième effluent gazeux (8) issu du ballon séparateur (D1), riche en H₂, CO et CO₂ peut être envoyé en tout ou partie à l'unité de pyrolyse afin d'apporter l'énergie nécessaire au procédé ou être exporté et valorisé comme combustible (9) dans une
- 20 autre installation.

- En aval de la section d'hydrotraitement ou de la section d'élimination du chlore, une unité de séparation (non représentée sur la figure 1) peut être présente et configurée pour séparer les composés dits incondensables (H₂, CO, CO₂, H₂S) et récupérer un flux d'hydrocarbures C3+. Selon un mode de réalisation préféré, l'unité de séparation
- 25 est une unité de stabilisation (dépentaniseur) de laquelle on soutire en fond de la colonne un flux liquide d'hydrocarbures riche en composés C5+ (7) et en tête de la colonne après condensation du gaz de tête, un flux gazeux incondensable et une coupe contenant des hydrocarbures C3-C4 (6).

- Comme représenté sur la figure 1, tout ou partie du flux d'hydrocarbures (6),
- 30 éventuellement après une étape de purification (par exemple de lavage aux amines, à l'eau ou à la soude), est envoyé vers l'unité de vapocraquage (U3). Comme montré

sur la figure, le flux d'hydrocarbures (6) peut être séparé en deux parties, une partie est utilisée comme gaz combustible pour apporter une portion de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'unité de pyrolyse (U1) et l'autre partie est envoyée à l'unité de vapocraquage (U3) produisant un mélange d'oléfines C3-C4 (e.g. propylène, butylène, butadiène).

Selon le mode de réalisation préféré de la figure 1, il y a une mutualisation de l'unité de vapocraquage (U3) qui est configurée pour traiter en mélange le flux d'hydrocarbures C5+ (7) et le flux d'hydrocarbures (6) contenant des hydrocarbures C3-C4.

10

La Figure 2 représente le schéma d'un autre mode de réalisation particulier du procédé de la présente invention qui se base sur le schéma de la figure 1 et dans lequel ledit deuxième effluent liquide (4) (condensat) issu du ballon séparateur (D1) est envoyé éventuellement après une étape d'élimination du chlore, dans l'unité de vapocraquage (U3) sans avoir subi de traitement dans l'unité de purification U2. Ce mode d'opération est applicable en particulier pour traiter le condensat en coprocessing avec une autre charge dont les spécifications sont compatibles avec celles d'une charge de vapocraqueur.

La Figure 3 représente le schéma d'un autre mode de réalisation particulier du procédé de la présente invention qui se base sur le schéma de la figure 1 et dans lequel on introduit au moins une partie du premier effluent liquide (11) dans une unité de séparation (D1), par exemple une colonne absorbante ou un ballon séparateur. Le premier effluent liquide (11) peut également être mélangé au premier effluent gazeux comprimé (2) en amont ou en aval de son refroidissement et le mélange est envoyé vers l'unité de séparation (D1) (flèches en pointillés).

L'unité de séparation (D1) permet d'obtenir un effluent liquide intermédiaire (11') et le deuxième effluent gazeux résiduel (8) concentré en H₂, CO et CO₂ qui est recyclé dans l'unité de pyrolyse (U1) afin d'apporter l'énergie nécessaire au procédé.

L'effluent liquide intermédiaire (11'), enrichi en composés d'hydrocarbures légers (notamment C₂) par l'effet « d'éponge » est introduit dans la deuxième unité de séparation (D2) de manière à obtenir ledit deuxième effluent liquide (4) contenant

majoritairement des hydrocarbures C3+ (et une partie du C2) et un troisième effluent gazeux résiduel (12) concentré en H₂, CO et CO₂.

Ledit troisième effluent gazeux résiduel (12) est concentré avec les composants légers qui peuvent inclure du CO, du CO₂, du méthane, mais comprend également certains
5 composants d'hydrocarbures légers, notamment l'éthylène et des composés d'hydrocarbures plus lourds. Ledit troisième effluent gazeux résiduel (12) est de préférence recyclé et mélangé au premier effluent gazeux (2) en amont de sa compression ou de son refroidissement de sorte qu'une partie des composants d'hydrocarbures légers puisse être récupérée dans la phase liquide de l'unité de
10 séparation (D1).

Seules les principales étapes, avec les flux principaux, sont représentées sur les figures, 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.

15 EXEMPLES

Exemple 1

L'exemple se base sur le mode de réalisation illustré dans la figure 1.

Une charge de déchets plastiques provenant d'une filière de tri est pyrolysée thermiquement à une température de 470°C en absence d'oxygène dans l'unité U1.

20 Ledit premier effluent liquide (C7+) du pyrolysat (3) résultant de la réaction de pyrolyse est envoyé à une unité de purification (U2) afin de saturer les oléfines et dioléfines et retirer les impuretés non désirées dans l'unité de vapocraquage (U3) à savoir le silicium, l'azote, le soufre, le chlore, et les métaux (Si, P, K, Na, Hg, As,...). Ledit premier effluent gazeux (2) riche en CO/CO₂ soutirée de l'unité de pyrolyse U1
25 est alors comprimée puis refroidi et envoyé dans un ballon séparateur opérant à une pression de 1,1 MPa relatif (11 barg) et à une température de 40°C, permettant ainsi de séparer un deuxième effluent liquide (4) riche en hydrocarbures (C3+) et appauvri en CO/CO₂ d'un deuxième effluent gazeux riche en H₂, CO et CO₂ (8) qui est utilisé pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction de pyrolyse (U1). Ledit deuxième
30 effluent liquide (4) (condensat) issu du ballon D1 dont la teneur en CO et CO₂ est acceptable est envoyé dans l'unité U2 afin de réduire la teneur en impuretés en Si,

N, métaux et notamment le chlore qui reste trop élevée par rapport à la spécification de l'unité de vapocraquage (U3). Le flux 4 est alors traité en mélange avec le pyrolysat (3) dans l'unité de purification (U2) pour atteindre les spécifications requises à l'entrée du vapocraqueur (U3).

- 5 Le tableau 1 indique la pression, la température et le débit des flux 2, 4 et 8.
- Dans l'exemple ci-dessous (tableau 2), ledit premier effluent liquide (3) représente 70% poids de la charge plastique introduite à l'unité de pyrolyse (U1), tandis que ledit deuxième effluent liquide (4) représente 8% poids de la charge plastique introduite à l'unité de pyrolyse (U1). Ainsi, en recombinaison des deux flux (3) et (4) le rendement
- 10 matière passe de 70% à 78%, soit une augmentation d'environ 11%. Cette augmentation de rendement reste identique en sortie de l'unité de purification (U2) et donc à l'entrée de l'unité de vapocraquage (U3) à condition que tous les flux d'hydrocarbures produits par l'unité de purification (U2) soient envoyés dans l'unité de vapocraquage (U3). Ainsi, cela implique que si l'étape de purification réalisée
- 15 dans l'unité de purification U2 est suivie d'une étape de stabilisation (élimination des gaz incondensables), la totalité des effluents liquides contenant des hydrocarbures issus de l'étape de stabilisation sont envoyés à l'unité vapocraquage (U3) ce qui permet d'accroître le rendement en oléfines.

Tableau 1

	Flux 2	Flux 4	Flux 8
Pression, barg	0,5	11	11
Température	30	40	40
Débit, kg/h	20	8	12
Composition, % pds			
CO+CO2	4	0,3	6,4
C2- et H2	11	2,7	16,6
C3	35	25	41
C4	40	52	32
C5+	10	20	4

20

Tableau 2

	Flux 1	Flux 4	Flux 3	Flux 4 + 3
Débit, kg/h	100	8	70	78 (+11%)

Exemple 2

L'exemple 2 se base sur le mode de réalisation illustré dans la figure 3.

L'exemple 2 est effectué dans les mêmes conditions de pyrolyse et avec la même charge plastique de l'exemple 1.

Dans cet exemple l'intégralité dudit premier effluent liquide (C7+) (11) récupéré de l'unité de pyrolyse (U1) est envoyé avec le premier effluent gazeux (2) comprimé puis refroidi vers la tête d'une colonne absorbante (D1) fonctionnant à 12 barg et à 40°C. Avant la mise en contact, le premier effluent gazeux (2) est comprimé et refroidi comme dans l'exemple 1 puis introduit en bas de la colonne absorbante (D1).

De la colonne d'absorption (D1) sont récupérés un effluent liquide intermédiaire (11') riche en hydrocarbures (C3+) et appauvri en CO/CO₂ d'un deuxième effluent gazeux résiduel riche en H₂, CO et CO₂ (8) qui est utilisé pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction de pyrolyse (U1). Ledit effluent liquide intermédiaire (11') est envoyé dans une unité de séparation (D2) qui est une colonne de distillation.

De l'unité de séparation (D2) sont récupérés un troisième effluent gazeux résiduel (12) qui est entièrement recyclé vers le compresseur (K1) et un deuxième effluent liquide (4) qui est introduit dans l'unité de purification (U2). Le flux (4) est alors traité en mélange avec le pyrolysats (3) dans l'unité de purification (U2) pour atteindre les spécifications requises à l'entrée du vapocraqueur (U3).

Le Tableau 3 indique les conditions opératoires dans lesquelles la mise en contact/mélange dans l'unité de séparation (D1) est réalisée entre le premier effluent liquide (11), représentant 70% en poids des flux récupérés de l'unité U1, avec le premier effluent gazeux (2), représentant 20% en poids des flux collectés à partir de l'unité U1. Ce tableau indique également la composition des flux (2), (11), (4), (8) et (12) ainsi que leur contenu en impuretés (chlorométhane).

Le tableau 4 indique le débit des flux (1), (4) et (8).

Tableau 3

	Flux 2	Flux 11	Flux 4	Flux 8	Flux 12
Pression, barg	0,5	12	11	12	10,8
Température, °C	30	30	90	40	40
Débit, kg/h	20	70	87,6	2,4	3,4
Composition, %pds					
CO+CO ₂	4	<0,1	< 0,005	33	8
C1 et H ₂	2	<0,1	<0,1	17	2
C2	9	<0,1	1	36	43
C3	35	<0,1	7	7	32
C4	40	1	10	3	13
C5+	10	99	82	4	2
Impuretés, ppm poids					
Chlorométhane	50	<1	11	5	31

Tableau 4

	Flux 1	Flux 4	Flux 8
Débit, kg/hr	100	87,6	2,4

Comme le montrent les tableaux 3 et 4, le flux (4) récupéré de l'unité de séparation (D2) représente environ 87 % en poids de la charge traitée dans l'unité U1. Le flux (4) a une faible teneur en CO+CO₂ (moins de 50 ppm) et sensiblement peu d'hydrocarbures légers en C1, mais comprend une partie des hydrocarbures en C2 valorisables. Ceci améliore donc le rendement de production d'oléfines lorsque le flux (4) est traité dans l'unité de purification (U2) et l'effluent est vapocraqué dans l'unité U3.

Le deuxième effluent gazeux (8) dont le débit est réduit jusqu'à 2,4% présente une teneur réduite en chlorures organiques, tels que le chlorométhane, de 50 ppm initialement jusqu'à 5 ppm. Le flux (8) est donc plus faible en quantité et présente une teneur en impuretés plus faible ce qui permet une valorisation plus facile, par exemple comme gaz combustible.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'oléfines d'une charge contenant du plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - 5 (a) on effectue une étape de pyrolyse d'une charge contenant du plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération dans une unité de pyrolyse de manière à récupérer au moins un premier effluent gazeux (2) contenant en mélange de H₂, CO, CO₂ et des hydrocarbures comprenant des hydrocarbures en C1 à C6 et un premier effluent liquide (3) contenant
10 majoritairement des hydrocarbures C7+ ;
 - (b) on comprime puis on refroidit ledit premier effluent gazeux (2) issu de l'étape a), puis on sépare dans une unité de séparation ledit premier effluent gazeux comprimé et refroidi de manière à obtenir un deuxième effluent liquide (4) contenant majoritairement des hydrocarbures C3+ et un deuxième effluent
15 gazeux résiduel (8) concentré en H₂, CO et CO₂ ;
 - (c) on introduit ledit deuxième effluent liquide (4) dans une unité de vapocraquage en présence de vapeur d'eau de manière à produire des oléfines.
2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel ledit premier effluent liquide (3) est introduit dans ladite unité de vapocraquage de l'étape c).
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel dans l'étape b) on introduit au moins une partie du premier effluent liquide (11) dans ladite unité de séparation, en mélange ou non avec ledit premier effluent gazeux (2) comprimé, puis on sépare le mélange de manière à obtenir un effluent liquide intermédiaire (11') et ledit deuxième effluent gazeux résiduel (8) concentré en H₂, CO et CO₂,
25 puis on sépare dans une deuxième unité de séparation ledit effluent liquide intermédiaire (11') de manière à obtenir ledit deuxième effluent liquide (4) contenant majoritairement des hydrocarbures C3+ et un troisième effluent gazeux résiduel (12) concentré en H₂, CO et CO₂.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on effectue une
30 étape de purification dudit deuxième effluent liquide (4) issu de l'étape b) dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage de l'étape c).

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on effectue une étape de purification dudit ledit premier effluent liquide (3) issu de l'étape a) dans une unité de purification en amont de l'unité de vapocraquage de l'étape c).
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape b) est effectuée de telle manière que lors de la ou des séparation(s) la pression est comprise entre 0,5 et 2,5 MPa relatif, de préférence comprise entre 1,0 et 1,5 MPa relatif, et la température est comprise entre 20 et 55°C, de préférence comprise entre 30 et 45°C.
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 dans lequel l'étape de purification comprend une étape de prétraitement dudit deuxième effluent liquide (4) issu de l'étape b) et/ou dudit premier effluent liquide (3) issu de l'étape a), ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre en amont de l'étape c) 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 4 à 7 dans lequel l'étape de purification comprend 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 par ledit deuxième effluent liquide issu de l'étape b), éventuellement prétraité, et/ou ledit premier effluent liquide issu de l'étape a), éventuellement prétraité, et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 150 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 deuxième effluent liquide purifié et/ou un premier effluent liquide purifié.
9. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit catalyseur d'hydrotraitement 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 8 à 9 dans lequel l'étape d'hydrotraitement est suivie d'une étape de lavage/séparation, alimentée par ledit deuxième effluent
5 liquide purifié, éventuellement prétraité, et/ou ledit premier effluent liquide purifié, éventuellement prétraité, et une solution aqueuse pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et ledit deuxième effluent liquide purifié lavé et/ou ledit premier effluent liquide purifié lavé.
11. Procédé selon l'une des revendications 4 à 10 dans lequel ledit deuxième effluent
10 liquide purifié, éventuellement prétraité et/ou lavé, et/ou ledit premier effluent liquide purifié éventuellement prétraité et/ou lavé, est soumis à au moins une étape de fractionnement dans une unité de fractionnement pour obtenir au moins un flux gazeux et au moins un flux liquide d'hydrocarbures en C3+.
12. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'unité de séparation
15 comprend une colonne dépentaniseur de laquelle on soutire un flux liquide d'hydrocarbure C3-C4 et un flux liquide d'hydrocarbures C5+.
13. Procédé selon les revendications 11 et 12 dans lequel au moins un des flux liquides issu de l'étape de fractionnement est au moins en partie envoyé dans l'unité de vapocraquage de l'étape c).
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de vapocraquage c) est réalisée 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.
- 25 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel dans l'étape de vapocraquage c) le temps de séjour des composés hydrocarbonés est inférieur ou égale à 1,0 seconde et la quantité d'eau introduite, sous forme de vapeur d'eau, est comprise entre 0,3 et 3,0 kg d'eau par kg de composés hydrocarbonés en entrée de l'étape de vapocraquage c).
- 30 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération.