

PROCEDE DE TRAITEMENT D'HUILE DE PYROLYSE DE PLASTIQUES INCLUANT UNE ETAPE DE RECYCLAGE D'H₂S

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de traitement d'une huile de pyrolyse de
5 plastiques afin d'obtenir un effluent hydrocarboné qui peut être valorisé dans une unité de
stockage de carburants essence, jet ou gazole ou comme charge d'une unité de
vapocraquage. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de
traitement d'une charge issue de la pyrolyse des déchets plastiques permettant de recycler
une phase gazeuse contenant de l'H₂S issu du procédé afin de maintenir les catalyseurs
10 sous forme sulfures dans les étapes catalytiques du procédé et donc de diminuer la
consommation d'agent sulfurant à ajouter.

TECHNIQUE ANTERIEURE

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

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

polymérisation et les procédés d'hydrogénation sélective. Ces impuretés peuvent générer des problèmes d'opérabilité et notamment des problèmes de corrosion, de cokage ou de désactivation catalytique, ou encore des problèmes d'incompatibilité dans les usages des polymères cibles. La présence de dioléfines peut également conduire à des problèmes

5 d'instabilité de l'huile de pyrolyse se caractérisant par la formation de gommages. Les gommages et les insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse peuvent générer des problèmes de colmatage dans les procédés.

De plus, lors de l'étape de vapocraquage, les rendements en oléfines légères recherchées pour la pétrochimie, notamment l'éthylène et le propylène, dépendent fortement de la qualité

10 des charges envoyées au vapocraquage. Le BMCI (Bureau of Mines Correlation Index selon la terminologie anglo-saxonne) est souvent utilisé pour caractériser les coupes hydrocarbonées. Cet indice, développé pour les produits hydrocarbonés issus de pétroles bruts, est calculé à partir de la mesure de la masse volumique et de la température moyenne d'ébullition : il est égal à 0 pour une paraffine linéaire et à 100 pour le benzène. Sa valeur est

15 donc d'autant plus élevée que le produit analysé a une structure condensée aromatique, les naphthènes ayant un BMCI intermédiaire entre les paraffines et les aromatiques.

Globalement, les rendements en oléfines légères augmentent quand la teneur en paraffines augmente et donc quand le BMCI diminue. A l'inverse, les rendements en composés lourds non recherchés et/ou en coke augmentent quand le BMCI augmente.

20 Le document WO 2018/055555 propose un procédé de recyclage des déchets plastiques global, très général et relativement complexe, allant de l'étape même de pyrolyse des déchets plastiques jusqu'à l'étape de vapocraquage. Le procédé de la demande WO 2018/055555 comprend, entre autres, une étape d'hydrotraitement de la phase liquide issue directement de la pyrolyse, de préférence dans des conditions assez poussées

25 notamment en termes de température, par exemple à une température comprise entre 260 et 300°C, une étape de séparation de l'effluent d'hydrotraitement puis une étape d'hydrodealkylation de l'effluent lourd séparé à une température de préférence élevée, par exemple comprise entre 260 et 400°C.

La demande de brevet non publiée FR 21/00.026 décrit un procédé de traitement d'une huile

30 de pyrolyse de plastiques visant à réduire et/ou à éliminer les impuretés contenues dans l'huile de pyrolyse afin d'obtenir un effluent compatible pour un vapocraqueur. Le procédé comprend les étapes suivantes :

a) l'hydrogénation de ladite charge en présence au moins d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrogénation à une température moyenne comprise entre 140 et 340°C, la

35 température en sortie de l'étape a) est au moins supérieure de 15°C à la température en

- entrée de l'étape a), pour obtenir un effluent hydrogéné ;
- b) l'hydrotraitement dudit effluent hydrogéné en présence au moins d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement, pour obtenir un effluent hydrotraité, la température moyenne de l'étape b) étant supérieure à la température moyenne de l'étape a) ;
- 5 c) une séparation de l'effluent hydrotraité en présence d'un flux aqueux, à une température comprise entre 50 et 370°C, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent liquide aqueux et un effluent liquide hydrocarboné.

Une voie pour éliminer les impuretés contenues dans les huiles de pyrolyse ex-plastiques est ainsi d'effectuer un hydrotraitement en présence de catalyseurs qui sont actifs sous forme sulfures.

10 Dans le cadre de charge contenant une huile de pyrolyse de plastiques, on a généralement des charges qui sont assez pauvres en soufre. Or, une ppH_2S minimum est nécessaire dans le réacteur d'hydrotraitement pour maintenir les catalyseurs sous forme sulfures et ainsi ne pas les réduire. Pour maintenir une ppH_2S suffisante dans le réacteur et compte tenu que les

15 charges ne contiennent pas suffisamment de soufre, un agent sulfurant est généralement, voire obligatoirement, rajouter en continu, typiquement du DMDS (disulfure de diméthyle) dans la charge. L'agent sulfurant se décompose très rapidement en H_2S par action de la température et de l'hydrogène en entrée de réacteur et fournit donc la quantité d' H_2S nécessaire pour assurer une ppH_2S minimum et suffisante.

20 Après l'hydrotraitement, au moins une partie de l' H_2S contenu dans l'effluent forme des sels de sulfure d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) avec l' NH_3 généré par l'hydrogénation des composés azotés durant l'hydrotraitement. Contrairement aux charges conventionnelles de type fossile, les huiles de pyrolyse ex-plastiques contiennent en général des teneurs en azote plus importantes que les teneurs en soufre. Ces sels sont généralement éliminés par un lavage à

25 l'eau, suivi d'une (seule) étape de stripage à la vapeur d'eau de l'effluent aqueux permettant d'obtenir un effluent aqueux épuré et une phase gazeuse contenant l' H_2S et le NH_3 qui sont en général évacués ensemble en tête de la colonne de stripage. La phase gazeuse contenant l' H_2S et le NH_3 est par la suite généralement brûlée pour former des SO_x (oxydes de soufre) et du N_2 ou des NO_x (oxydes d'azote).

30 La phase gazeuse contenant l' H_2S et le NH_3 pourrait être récupérée et renvoyée à l'entrée de l'unité d'hydrotraitement afin de maintenir la ppH_2S dans le réacteur sans ajouter d'agent sulfurant. Mais l' NH_3 contenu dans cette phase gazeuse empêche de le faire car il y aurait une concentration de l' NH_3 dans la boucle de recyclage qui serait préjudiciable à l'opération de l'unité. De plus, la présence de l' NH_3 fait baisser la ppH_2 . La phase gazeuse contenant

l'H₂S et le NH₃ ne peut donc pas être réutilisé directement comme source d'H₂S pour maintenir les catalyseurs sous forme sulfures.

La présente invention propose un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques permettant le recyclage d'une phase contenant que l'H₂S pour s'en servir comme source d'H₂S en entrée des unités catalytiques du procédé en effectuant une séparation, généralement par stripage, en deux étapes permettant de séparer l'H₂S de l'NH₃. En effet, l'utilisation de deux colonnes de stripage opérant dans des conditions opératoires différentes permet de séparer l'H₂S de l'NH₃ et ainsi de récupérer :

- une phase gazeuse contenant l'H₂S qui peut être recyclée en entrée de l'unité d'hydrotraitement ;
- et une phase gazeuse contenant l'NH₃ qui peut être brûlée ou également être recyclée en entrée de l'unité d'hydrotraitement ;

Le stripage à deux étapes permettant de séparer l'H₂S de l'NH₃ présente ainsi les avantages suivants :

- L'élimination de l'NH₃ dans la phase contenant que l'H₂S permet le recyclage de l'H₂S en entrée des unités catalytiques du procédé ;
- Une forte minimisation de la consommation d'agent sulfurant ;
- L'élimination de la phase gazeuse contenant le NH₃ en le brûlant est plus aisée car elle ne contient plus l'H₂S formant des polluants de type SO_x ;
- La phase gazeuse contenant le NH₃ peut également être recyclée en entrée des unités catalytiques, avantageusement dans des quantités stœchiométriques adaptées à la formation des sels lors de l'étape c) de séparation/lavage ;
- Un meilleur respect des contraintes environnementales en matière de SO_x car la majorité de l'H₂S n'est pas brûlée (mais au contraire recyclée en boucle) ;
- Une baisse de la consommation d'hydrogène dans l'unité d'hydrotraitement car l'agent sulfurant (DMDS) consomme de l'hydrogène pour se décomposer ;
- Une élimination totale de l'NH₃ dans l'effluent gazeux comprenant de l'hydrogène et/ou des hydrocarbures légers de la tête de la section de séparation/lavage (étape c) décrite ci-dessous). En effet, l'NH₃ a été capté sous forme de sulfure d'ammonium dans l'effluent aqueux par l'H₂S en excès qui a été recyclé. L'effluent gazeux ainsi débarrassé de l'NH₃ peut ainsi être envoyé dans un vapocraqueur de manière à accroître le rendement global en oléfines.

RESUME DE L'INVENTION

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, comprenant :

- a) optionnellement une étape d'hydrogénation mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrogénation, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrogénation, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant mise en œuvre à une température moyenne entre 140 et 400°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrogéné,
- b) une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par la charge ou ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 430°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrotraité,
- c) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité issu de l'étape b) et éventuellement par l'effluent hydrocraqué issu de l'étape g) et une solution aqueuse pour obtenir au moins un effluent gazeux, un premier effluent aqueux et un effluent hydrocarboné,
- d) une étape de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux pour obtenir une phase gazeuse contenant l'H₂S et un deuxième effluent aqueux, ladite phase gazeuse contenant l'H₂S étant optionnellement au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou l'étape g),
- e) une étape de séparation du NH₃ contenu dans le deuxième effluent aqueux pour obtenir une phase gazeuse contenant du NH₃ et un troisième effluent aqueux, ladite phase gazeuse contenant du NH₃ étant optionnellement au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou l'étape g),
- f) optionnellement une étape de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir au moins un effluent gazeux et au moins une première coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C et une deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C,

g) optionnellement 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
5 par au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape c) et/ou par au moins une partie de la deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C issue de l'étape f) 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
10 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹ pour obtenir un premier effluent hydrocraqué.

La présente invention porte donc sur un procédé permettant de purifier une huile issue de la pyrolyse de déchets plastiques d'au moins une partie de ses impuretés ce qui permet de l'hydrogéner et ainsi de pouvoir la valoriser en particulier en l'incorporant directement à
15 l'unité de stockage carburant ou encore en la rendant compatible à un traitement dans une unité de vapocraquage tout en pouvant recycler l'H₂S issu du procédé en continu afin de minimiser la consommation d'agent sulfurant. L'injection d'un agent sulfurant reste notamment nécessaire en début du cycle catalytique, le temps que l'H₂S se forme pour être séparé dans l'étape d) et recyclé en amont de l'étape a) et/ou de l'étape b) et/ou de l'étape
20 g), et/ou encore en amont de l'étape a0) d'hydrogénation sélective. Des injections supplémentaires tout au long du cycle catalytique peuvent être nécessaires afin de compenser la perte naturelle. Cependant, le fait de pouvoir recycler une phase gazeuse contenant l'H₂S sans le NH₃ par la présente invention permet de réduire considérablement la consommation de l'agent sulfurant.

25 Un autre avantage est l'élimination de l'NH₃ dans l'effluent gazeux comprenant de l'hydrogène et/ou des hydrocarbures légers de la tête de la section de séparation/lavage (étape c) par réaction avec l'H₂S en excès recyclé sous forme de sulfure d'ammonium dans l'effluent aqueux. Autrement dit, l'NH₃ part sous forme de sel dans l'effluent aqueux.

Un autre avantage de l'invention est de prévenir des risques de bouchage et/ou de corrosion
30 de l'unité de traitement dans laquelle le procédé de l'invention est mis en œuvre, les risques étant exacerbés par la présence, souvent en quantités importantes, de dioléfines, de métaux et de composés halogénés dans l'huile de pyrolyse de plastiques.

Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir un effluent hydrocarboné issu d'une huile de pyrolyse de plastiques débarrassé au moins en partie des impuretés de l'huile de pyrolyse

de plastiques de départ, limitant ainsi les problèmes d'opérabilité, comme les problèmes de corrosion, de cokage ou de désactivation catalytique, que peuvent engendrer ces impuretés, en particulier dans les unités vapocraquage et/ou dans les unités situées en aval des unités de vapocraquage, notamment les unités de polymérisation et d'hydrogénation. L'élimination

5 d'au moins une partie des impuretés des huiles issues de la pyrolyse des déchets plastiques permettra aussi d'augmenter la gamme des applications des polymères cibles, les incompatibilités d'usages étant réduites.

Selon une variante, ladite phase gazeuse contenant l' H_2S issue de l'étape d) est au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou l'étape g).

10 Selon une variante, le procédé comprend l'étape d'hydrogénation a).

Selon une variante, le procédé comprend l'étape de fractionnement f).

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

Selon une variante, l'étape d) de séparation de l' H_2S contenu dans le premier effluent aqueux est effectuée par stripage dudit effluent par un flux contenant de la vapeur d'eau à

15 une pression comprise entre 0,5 et 1 MPa et une température comprise entre 80 et 150°C.

Selon une variante, l'étape e) de séparation de l' NH_3 contenu dans le deuxième effluent aqueux est effectuée par stripage dudit effluent par un flux contenant de la vapeur d'eau à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et une température comprise entre 80 et 150°C.

Selon une variante, l'étape c) de séparation comprend les étapes suivantes :

20 c1) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité issu de l'étape b), ladite étape étant opérée à une température comprise entre 200 et 450°C et à une pression sensiblement identique à la pression de l'étape b) pour obtenir au moins un effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie est éventuellement recyclée en amont de l'étape a) et/ou de l'étape b),

25 c2) une étape de séparation, alimentée par l'effluent gazeux issu de l'étape c1) et une autre partie de l'effluent liquide issu de l'étape c1) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température comprise entre 20 et inférieure à 200°C, et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un effluent gazeux, un premier effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

30 Selon une variante, le procédé comprend au moins une étape a0) de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, éventuellement en mélange avec l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre

en amont de l'étape a) et/ou en amont de l'étape b) et comprend une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation 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 d'adsorption et/ou une étape d'hydrogénation sélective.

- 5 Selon une variante, l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation, ou au moins l'une des deux coupes hydrocarbonée(s) liquides issue(s) de l'étape f), est en tout ou partie envoyé vers une étape h) de vapocraquage 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.
- 10 Selon une variante, ladite phase gazeuse contenant du NH_3 issue de l'étape e) est au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou l'étape g).

Selon une variante, un flux contenant un composé azoté et/ou un composé soufré est injecté en amont de l'étape a) et/ou en amont de l'étape b).

- 15 Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrogénation 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.

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

- 25 Selon une variante, le procédé comprend en outre une deuxième étape d'hydrocraquage g') 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 au moins une partie du premier effluent hydrocraqué issue de la première étape d'hydrocraquage g) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température 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 deuxième effluent hydrocraqué.
- 30

Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrocraquage comprend un support choisi parmi les alumines halogénées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un

métal du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange, et/ou au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine.

5 L'invention concerne aussi le produit susceptible d'être obtenu, et de préférence obtenu par le procédé selon l'invention.

Selon cette variante, le produit comporte par rapport au poids total du produit :

- une teneur totale en éléments métalliques inférieure ou égale à 10,0 ppm poids,
- dont une teneur en élément fer inférieure ou égale à 200 ppb poids, et/ou
- une teneur en élément silicium inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, et/ou
- 10 - une teneur en soufre inférieure ou égale à 100 ppm poids, et/ou
- une teneur en azote inférieure ou égale à 100 ppm poids, et/ou
- une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids, et/ou
- une teneur en mercure inférieure ou égale à 5 ppb poids.

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

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.

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

25 Dans la suite, des modes de réalisation particuliers et/ou préférés de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaison lorsque c'est techniquement réalisable.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide,
30 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII (ou VIIB) 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

Selon l'invention, une « huile de pyrolyse de plastiques » est une huile, avantageusement sous forme liquide à température ambiante, issue de la pyrolyse de plastiques, de
5 préférence de déchets plastiques provenant notamment de filières de collecte et de tri. Elle peut aussi être issue de la pyrolyse de pneus usés.

Elle comprend en particulier un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines, des mono- et/ou di-oléfines, des naphènes et des aromatiques. Au moins 80% poids de ces composés hydrocarbonés ont de préférence un point d'ébullition inférieur à
10 700°C, et de manière préférée inférieur à 550°C. En particulier, selon l'origine de l'huile de pyrolyse, celle-ci peut comprendre jusqu'à 70% poids en paraffines, jusqu'à 90 % poids en oléfines et jusqu'à 90 % poids en aromatiques, étant entendu que la somme des paraffines, des oléfines et des aromatiques est 100 % poids des composées hydrocarbonés.

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

L'huile de pyrolyse de plastiques 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
20 pyrolyse de plastiques à des teneurs élevées, par exemple jusqu'à 350 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids d'éléments halogène (notamment du chlore) apportés par des composés halogénés, et jusqu'à 100 ppm poids, voire 200 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques. Les métaux alcalins, les alcalino terreux, les métaux de transition, les métaux pauvres et les métalloïdes peuvent être assimilés aux contaminants de
25 nature métallique, appelés métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques. De manière particulière, les métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques, éventuellement contenus dans les huiles issues de la pyrolyse des déchets plastiques, comprennent du silicium, du fer ou ces deux éléments. L'huile de pyrolyse de plastiques peut également comprendre d'autres impuretés comme des hétéroéléments apportés notamment par des
30 composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés, à des teneurs généralement inférieures à 27000 ppm poids d'hétéroéléments et de préférence inférieures à 15500 ppm poids d'hétéroéléments. Les composés soufrés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 2000 ppm poids et de préférence inférieure à 500 ppm poids. Les composés oxygénés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 15000
35 ppm poids et de préférence inférieure à 10000 ppm poids. Les composés azotés sont

généralement présents dans une teneur inférieure à 10000 ppm poids et de préférence inférieure à 5000 ppm poids. L'huile de pyrolyse de plastiques 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.

- 5 La charge du procédé selon l'invention comprend au moins une huile de pyrolyse de plastiques. Ladite charge peut être constituée uniquement d'huile(s) de pyrolyse de plastiques. De préférence, ladite charge comprend au moins 50% poids, de manière préférée entre 70 et 100% poids, d'huile de pyrolyse de plastiques par rapport au poids total de la charge, c'est-à-dire de préférence entre 50 et 100% poids, de manière préférée entre 10 70% et 100% poids de d'huile de pyrolyse de plastiques.

La charge du procédé selon l'invention peut comprendre en plus de l'huile ou des huiles de pyrolyse de plastiques, une charge pétrolière conventionnelle ou une charge issue de la conversion de la biomasse qui est alors co-traitée avec l'huile de pyrolyse de plastiques de la charge.

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

- 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 20 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 25 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 30 encore des esters méthyliques d'acides gras de huiles végétales alimentaires usagées.

La charge issue de la conversion de la biomasse peut également être choisie parmi des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques de biomasse, tel que des huiles qui sont produits à partir de la biomasse, en particulier de la biomasse lignocellulosique, avec diverses méthodes de liquéfaction, telles que la liquéfaction

hydrothermale ou la pyrolyse. Le terme «biomasse» fait référence à un matériau dérivé d'organismes récemment vivants, qui comprend les plantes, les animaux et leurs sous-produits. Le terme «biomasse lignocellulosique» désigne la biomasse dérivée de plantes ou de leurs sous-produits. La biomasse lignocellulosique est composée de polymères
5 glucidiques (cellulose, hémicellulose) et d'un polymère aromatique (lignine).

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

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

Prétraitement (optionnel)

Ladite charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, éventuellement en mélange avec l'effluent hydrocarboné de l'étape c) peut avantageusement être prétraitée dans au moins une étape optionnelle de prétraitement a0), préalablement à l'étape a)
15 d'hydrogénation et/ou l'étape b) d'hydrotraitement, pour obtenir une charge prétraitée qui alimente l'étape a) et/ou l'étape b).

Selon une variante, cette étape optionnelle de prétraitement a0) permet de diminuer la quantité de contaminants et en particules solides, en particulier la quantité de fer et/ou de silicium et/ou de chlore, éventuellement présents dans la charge comprenant une huile de
20 pyrolyse de plastiques. Cette étape optionnelle a0) 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. Ainsi, une étape optionnelle a0) de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques est avantageusement réalisée en particulier lorsque ladite charge comprend plus de 10 ppm
25 poids, notamment plus de 20 ppm poids, plus particulièrement plus de 50 ppm poids d'éléments métalliques et/ou de particules solides, et en particulier lorsque ladite charge comprend plus de 5 ppm poids de silicium, plus particulièrement plus de 10 ppm poids, voire plus de 20 ppm poids de silicium. De même, une étape optionnelle a0) de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques est avantageusement réalisée en
30 particulier lorsque ladite charge comprend plus de 10 ppm poids, notamment plus de 20 ppm poids, plus particulièrement plus de 50 ppm poids de chlore.

Ladite étape optionnelle de prétraitement a0) 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 de filtration et/ou une étape de centrifugation 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 d'adsorption et/ou une étape d'hydrogénation sélective.

- 5 Lorsque l'étape optionnelle de prétraitement a0) comprend une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation 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 d'adsorption, elle 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.
- 10 Selon une variante, ladite étape optionnelle de prétraitement a0) est mise en œuvre dans une section d'adsorption opérée en présence d'au moins un adsorbant, de préférence de type alumine, ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 200 m²/g. La surface spécifique dudit au moins adsorbant est avantageusement inférieure ou égale à 600 m²/g, en particulier inférieure ou égale à
- 15 400 m²/g. La surface spécifique de l'adsorbant est une surface mesurée par la méthode BET, c'est-à-dire la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society", 6Q, 309 (1938). Avantageusement, ledit adsorbant comprend moins de 1% poids d'éléments métalliques, de
- 20 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). Le temps de séjour de la charge dans la section d'adsorption est généralement compris entre 1 et 180 minutes.

- Ladite section d'adsorption de l'étape optionnelle a0) comprend au moins une colonne
- 25 d'adsorption, de préférence comprend au moins deux colonnes d'adsorption, préférentiellement entre deux et quatre colonnes d'adsorption, contenant ledit adsorbant. Lorsque la section d'adsorption comprend deux colonnes d'adsorption, un mode de fonctionnement peut être un fonctionnement appelé « en swing », selon le terme anglo-saxon consacré, dans lequel l'une des colonnes est en ligne, c'est-à-dire en fonctionnement,
- 30 tandis que l'autre colonne est en réserve. Lorsque l'absorbant de la colonne en ligne est utilisé, cette colonne est isolée tandis que la colonne en réserve est mise en ligne, c'est-à-dire en fonctionnement. L'absorbant utilisé peut être ensuite régénéré *in situ* et/ou remplacé par de l'absorbant frais pour que la colonne le contenant puisse à nouveau être remise en ligne une fois que l'autre colonne aura été isolée.

- Un autre mode de fonctionnement est d'avoir au moins deux colonnes fonctionnant en série. Lorsque l'absorbant de la colonne placée en tête est usé, cette première colonne est isolée et l'absorbant usée est soit régénéré *in situ* ou remplacé par de l'absorbant frais. La colonne est ensuite remise en ligne en dernière position et ainsi de suite. Ce fonctionnement est
- 5 appelé mode permutable, ou selon le terme anglais « PRS » pour Permutable Reactor System ou encore « lead and lag » selon le terme anglo-saxon consacré. L'association d'au moins deux colonnes d'adsorption permet de palier à l'empoisonnement et/ou au colmatage possible et éventuellement rapide de l'adsorbant sous l'action conjointe des contaminants
- 10 métalliques, des dioléfines, des gommes issues des dioléfines et des insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse de plastiques à traiter. La présence d'au moins deux colonnes d'adsorption facilite en effet le remplacement et/ou la régénération de l'adsorbant, avantageusement sans arrêt de l'unité de prétraitement, voire du procédé, permettant ainsi de diminuer les risques de colmatage et donc d'éviter l'arrêt de l'unité dû au colmatage, de maîtriser les coûts et de limiter la consommation d'adsorbant.
- 15 Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement a0) 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 la charge 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
- 20 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 a0) est mise en œuvre par filtration. L'étape de filtration permet d'éliminer les solides inorganiques, des sédiments et/ou des fines contenu dans la charge, notamment les métaux, les oxydes métalliques et les
- 25 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. Selon une autre variante, on peut utiliser un filtre dont la taille des pores est inférieure à 25 µm mais supérieure à 5 µm. On peut également utiliser une série de filtres avec différentes tailles de
- 30 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. L'extrait sec peut être mesuré par exemple par le test Heptane Insolubles, Méthode ASTM D-3279. La teneur en insolubles dans l'heptane doit être réduite à moins de 0,5 % en poids,
- 35 de préférence à moins de 0,1 %.

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape de prétraitement a0) par filtration comprend au moins un filtre dont la taille des pores est inférieure à 10 microns, et de préférence supérieure à 5 μm , suivi d'un système de filtration dont la taille des pores est inférieure à 2 μm et de préférence inférieure à 1 μm .

- 5 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'étape de prétraitement a0) par filtration comprend au moins un filtre dont la taille des pores est inférieure à 10 μm , et de préférence supérieure à 5 μm , suivi d'un système de précipitation électrostatique.

- Selon un autre mode de réalisation particulier, l'étape de prétraitement a0) par filtration comprend au moins un filtre dont la taille des pores est inférieure à 10 μm , et de préférence supérieure à 5 μm , suivi d'un système de filtre(s) utilisant des adjuvants de filtration comme du sable ou des terres de diatomées.
- 10

Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement a0) est mise en œuvre par centrifugation. Selon une autre variante, l'étape de prétraitement a0) comporte une centrifugation et une filtration.

- 15 Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement a0) comprend une étape d'hydrogénation sélective. Cette étape d'hydrogénation sélective est avantageusement mise en œuvre dans une section réactionnelle alimentée au moins par ladite charge, éventuellement prétraitée par un ou plusieurs prétraitements décrits ci-dessus, et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température entre 100 et 280°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,3 et 10,0 h^{-1} , pour obtenir un effluent hydrogéné.
- 20

- Cette étape d'hydrogénation sélective est réalisée dans des conditions de pression en hydrogène et de température permettant de maintenir ladite charge en phase liquide et avec une quantité d'hydrogène soluble juste nécessaire à une hydrogénation sélective des dioléfinés présentes dans l'huile de pyrolyse. Elle est avantageusement effectuée dans des conditions plus douces que l'étape a) d'hydrogénation. L'hydrogénation sélective des dioléfinés en phase liquide permet ainsi d'éviter ou au moins de limiter la formation de « gommes », c'est-à-dire la polymérisation des dioléfinés et donc la formation d'oligomères et polymères, pouvant boucher la ou les sections réactionnelles en aval. Les composés styréniques, notamment le styrène, éventuellement présents dans la charge peuvent également se comporter comme les dioléfinés en termes de formation de gommes du fait que la double liaison du groupement vinyle est conjuguée avec le noyau aromatique. Ladite étape d'hydrogénation sélective permet d'obtenir un effluent hydrogéné sélectivement, c'est-
- 25
- 30

à-dire un effluent à teneur réduite en oléfines, en particulier en dioléfinés et éventuellement en composés styréniques.

- Ladite section réactionnelle met en œuvre une hydrogénation sélective, de préférence en lit fixe, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, avantageusement à
- 5 une température moyenne (ou WABT telle que définie ci-dessous pour l'étape a) d'hydrogénation) entre 100 et 280°C, de préférence entre 120 et 260°C, de manière préférée entre 130 et 250°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs, de manière préférée entre 2,0 et 8,0 MPa abs et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,3 et 10,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,5 et 5,0 h⁻¹.
- 10 La quantité du flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H₂), alimentant ladite section réactionnelle de l'étape d'hydrogénation sélective, est avantageusement telle que la couverture en hydrogène est comprise entre 1 et 200 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de préférence entre 1 et 50 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de manière préférée entre 5 et 20 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³).
- 15 La vitesse volumique horaire (VVH) et la couverture en hydrogène sont telles est définies ci-dessous pour l'étape a) d'hydrogénation).

L'étape d'hydrogénation sélective est de préférence effectuée en lit fixe. Elle peut également être effectuée en lit bouillonnant ou en lit mobile.

- Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape d'hydrogénation sélective
- 20 comprend entre 1 et 5 réacteurs. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la section réactionnelle comprend entre 2 et 5 réacteurs, qui fonctionnent en mode permutable, appelé selon le terme anglais « PRS » pour Permutable Reactor System ou encore « lead and lag » tel que décrit dans l'étape a) d'hydrogénation. Selon une variante particulièrement préférée, la section réactionnelle d'hydrogénation sélective comprend deux réacteurs
- 25 fonctionnent en mode permutable.

Ledit catalyseur d'hydrogénation sélective est généralement un catalyseur tel que décrit dans l'étape a) d'hydrogénation. Il peut être identique ou non au catalyseur de l'étape a) d'hydrogénation.

- La teneur en impuretés, en particulier en dioléfinés, de l'effluent hydrogéné obtenu à l'issue
- 30 de l'étape d'hydrogénation sélective est réduite par rapport à celle des mêmes impuretés, en particulier des dioléfinés, comprises dans la charge du procédé. L'étape d'hydrogénation sélective permet généralement de convertir au moins 20% et de préférence au moins 30% des dioléfinés contenues dans la charge initiale.

Avantageusement, ladite étape optionnelle de prétraitement a0) comprend une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation 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 d'adsorption, suivie d'une étape d'hydrogénation sélective.

- 5 Ladite étape optionnelle a0) de prétraitement peut également être éventuellement alimentée par au moins une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) du procédé et/ou une partie de la première coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C issue de l'étape f) et/ou une partie de la deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à
- 10 175°C issue de l'étape f), en mélange ou séparément de la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques. Le recycle d'au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) et/ou d'au moins une partie d'un ou des effluents hydrocarbonés issus de l'étape f) permet notamment d'augmenter la sédimentation et donc, après une éventuelle filtration, d'améliorer le prétraitement de la charge.
- 15 Ladite étape optionnelle a0) de prétraitement permet ainsi d'obtenir une charge prétraitée qui alimente ensuite l'étape b) et/ou l'étape a) d'hydrogénation lorsqu'elle est présente.

Etape a) d'hydrogénation (optionnelle)

- Selon l'invention, le procédé comprend optionnellement une étape a) d'hydrogénation mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrogénation, mettant en œuvre au moins un
- 20 réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrogénation, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant alimentée au moins par ladite charge, éventuellement prétraitée, et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant mise en œuvre à une température moyenne entre 140 et 400°C, une pression partielle
- 25 d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrogéné.

- L'étape a) est notamment effectuée dans des conditions de pression en hydrogène et de température permettant d'effectuer l'hydrogénation des dioléfinés, éventuellement restantes après l'étape optionnelle d'hydrogénation sélective et des oléfinés en début de la section
- 30 réactionnelle d'hydrogénation tout en permettant par un profil montant de la température d'effectuer l'hydrodémétallation et l'hydrodéchloration notamment en fin de la section réactionnelle d'hydrogénation. Une quantité d'hydrogène nécessaire est injectée de manière à permettre l'hydrogénation d'au moins une partie des dioléfinés et des oléfinés présentes dans l'huile de pyrolyse de plastiques, l'hydrodémétallation d'au moins une partie des

métaux, notamment la rétention du silicium, et aussi la conversion d'au moins une partie du chlore (en HCl). L'hydrogénation des dioléfinés et des oléfinés permet ainsi d'éviter ou au moins de limiter la formation de « gommages », c'est-à-dire la polymérisation des dioléfinés et des oléfinés et donc la formation d'oligomères et polymères, pouvant boucher la section réactionnelle de l'étape b) d'hydrotraitement. En parallèle de l'hydrogénation, l'hydrodémétallation, et notamment la rétention du silicium lors de l'étape a), permet de limiter la désactivation catalytique de la section réactionnelle de l'étape b) d'hydrotraitement. De plus, les conditions de l'étape a) permettent de convertir au moins une partie du chlore.

Le contrôle de la température est important dans cette étape et doit répondre à une contrainte antagoniste. D'un côté la température en entrée et dans toute la section réactionnelle d'hydrogénation doit être suffisamment haute afin de permettre l'hydrogénation des dioléfinés et des oléfinés en début de la section réactionnelle d'hydrogénation. D'un autre côté, la température en entrée de la section réactionnelle d'hydrogénation doit être suffisamment basse afin d'éviter la désactivation du catalyseur. Les réactions d'hydrogénation, notamment d'une partie des oléfinés et des dioléfinés, étant fortement exothermiques, on observe alors un profil montant de la température dans la section réactionnelle d'hydrogénation. Cette température plus élevée en fin de ladite section permet d'effectuer les réactions d'hydrodémétallation et d'hydrodéchloration. Ainsi, la température en sortie de la section réactionnelle de l'étape a) est supérieure à la température en entrée de la section réactionnelle de l'étape a), généralement d'au moins 3°C, de préférence d'au moins 5°C.

La température dans l'étape a) que ça soit la température moyenne (WABT), la température en entrée de la section réactionnelle ou encore la montée de la température dans l'étape a) entre entrée et sortie de la section réactionnelle peuvent notamment être contrôlée par injection d'un diluant dans l'étape a), de préférence d'un recycle d'une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) et/ou d'au moins une partie d'un ou des effluents hydrocarbonés issus de l'étape f), notamment par le taux de recycle et/ou par la température de l'effluent recyclé.

La différence de température entre l'entrée et la sortie de la section réactionnelle de l'étape a) s'entend avec injection d'un flux de refroidissement gazeux (hydrogène) ou liquide, notamment une partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape c).

La différence de température entre l'entrée et la sortie de la section réactionnelle de l'étape a) est exclusivement due à l'exothermicité des réactions chimiques réalisées dans la section réactionnelle et s'entend donc hors utilisation d'un moyen de chauffe (four, échangeur de chaleur etc).

La température en entrée de la section réactionnelle de l'étape a) est comprise entre 135 et 397°C, de préférence entre 240 et 347°C.

La température en sortie de la section réactionnelle de l'étape a) est comprise entre 138 et 400°C, de préférence entre 243 et 350°C.

- 5 Selon l'invention, il est avantageux de réaliser l'hydrogénation des dioléfinés et une partie des réactions d'hydrodémétallation dans une même étape et à une température suffisante pour limiter la désactivation du catalyseur de l'étape a) qui se manifeste par une baisse de la conversion des dioléfinés. Cette même étape permet aussi de bénéficier des chaleurs de réactions d'hydrogénation, notamment d'une partie des oléfinés et des dioléfinés, de manière
- 10 à avoir un profil de température montant dans cette étape et pouvant ainsi éliminer la nécessité d'un dispositif de chauffe entre la section catalytique d'hydrogénation et la section catalytique d'hydrotraitement.

- Ladite section réactionnelle met en œuvre une hydrogénation en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation, avantageusement à une température moyenne (ou WABT telle
- 15 que définie ci-dessous) entre 140 et 400°C, de préférence entre 240 et 350°C, et de manière particulièrement préférée entre 260 et 330°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs, de manière préférée entre 1,5 et 8,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 5,0 h⁻¹, et de manière très préférée entre 0,3 et 3,0 h⁻¹.

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

25
$$WABT = (T_{\text{entrée}} + T_{\text{sortie}})/2$$

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. Sauf indication contraire, la « température moyenne » d'une section réactionnelle est donnée à des conditions de début de cycle.

- 30 La vitesse volumique horaire (VVH) est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de la charge comprenant l'huile de pyrolyse de plastiques, éventuellement prétraitée, par le volume de catalyseur(s).

La 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 « fraîche », c'est-à-dire de la charge à traiter, éventuellement prétraitée, sans tenir compte d'une fraction recyclée, et notamment sans tenir compte de l'effluent liquide issu de l'étape c) recyclé et/ou de l'étape f), à 15°C (en normaux m³, noté Nm³, de H₂ par m³ de charge).

La quantité du flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H₂), alimentant ladite section réactionnelle de l'étape a), est avantageusement telle que la couverture en hydrogène est comprise entre 100 et 1500 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de préférence entre 200 et 1000 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de manière préférée entre 250 et 800 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³).

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.

Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape a) comprend entre 1 et 5 réacteurs, de préférence entre 2 et 5 réacteurs, et manière particulièrement préférée elle comprend deux réacteurs. L'avantage d'une section réactionnelle d'hydrogénation comprenant plusieurs réacteurs réside dans un traitement optimisé de la charge, tout en permettant de diminuer les risques de colmatage du ou des lits catalytiques et donc d'éviter l'arrêt de l'unité dû au colmatage.

Selon une variante préférée, ces réacteurs fonctionnent en mode permutable, appelé selon le terme anglais « PRS » pour Permutable Reactor System ou encore « lead and lag ». L'association d'au moins deux réacteurs en mode PRS permet d'isoler un réacteur, de décharger le catalyseur usé, de recharger le réacteur en catalyseur frais et remettre en service ledit réacteur sans arrêt du procédé. La technologie PRS est décrite, en particulier, dans le brevet FR2681871.

Selon une variante particulièrement préférée, la section réactionnelle d'hydrogénation de l'étape a) comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable.

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

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

Selon une variante, la fonction hydro-déshydrogénante comprend en particulier au moins un élément du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, et au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène. Selon cette variante, la teneur totale exprimée en oxydes des éléments métalliques des groupes VIB et
5 VIII est de préférence comprise entre 1% et 40% en poids, préférentiellement de 5% à 30% en poids par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO et NiO respectivement. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement.

Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre le métal (ou les métaux) du groupe
10 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 a) comprend par exemple un catalyseur d'hydrogénation comprenant entre 0,5% et 12% en poids de nickel, de préférence entre 0,9% et 10% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids
15 dudit catalyseur), et entre 1% et 30% en poids de molybdène, de préférence entre 3% et 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids dudit catalyseur) sur un support de préférence minéral, de préférence sur un support d'alumine.

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

Le support dudit catalyseur d'hydrogénation est de préférence choisi parmi l'alumine, la
25 silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis parmi l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. De préférence, ledit catalyseur d'hydrogénation
30 comprend un support d'alumine, éventuellement dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et

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

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

De manière très préférée, l'étape a) peut mettre en œuvre en plus du ou des catalyseurs d'hydrogénation décrits ci-dessus en outre au moins un catalyseur d'hydrogénation utilisé dans l'étape a) comprenant moins de 1% en poids de nickel et au moins 0,1 % poids de nickel, de préférence 0,5% poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids dudit catalyseur, et moins de 5% en poids de molybdène et au moins 0,1 % poids de molybdène, de préférence 0,5% poids de molybdène, exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids dudit catalyseur, sur un support d'alumine. Ce catalyseur peu chargé en métaux peut être mis de préférence en amont ou en aval du ou des catalyseurs d'hydrogénation décrits ci-dessus, de préférence en amont.

De manière préférée, l'étape a) peut mettre en œuvre en amont du ou des catalyseurs d'hydrogénation au moins un lit de garde contenant des adsorbants de type alumine, silice-alumine, zéolithe et/ou charbon actif contenant éventuellement des métaux du groupe VIB et/ou VIII. On peut également utiliser une série de lits de garde avec des particules de différents diamètres, notamment une série de lit de garde ayant des diamètres décroissants dans le sens de la circulation de la charge (aussi appelé « grading » selon la terminologie anglo-saxonne).

Ladite étape a) d'hydrogénation permet d'obtenir un effluent hydrogéné, c'est-à-dire un effluent à teneur réduite en oléfines, en particulier en dioléfines, et en métaux, en particulier en silicium. La teneur en impuretés, en particulier en dioléfines, de l'effluent hydrogéné obtenu à l'issue de l'étape a) est réduite par rapport à celle des mêmes impuretés, en particulier des dioléfines, comprises dans la charge du procédé. L'étape a) d'hydrogénation permet généralement de convertir au moins 40 %, et de préférence au moins 60 % des dioléfines ainsi qu'au moins 40 %, et de préférence au moins 60 % des oléfines contenues dans la charge initiale. La chaleur dégagée par la saturation des doubles liaisons permet d'élever la température du milieu réactionnel et d'amorcer les réactions d'hydrotraitement, notamment l'élimination, au moins en partie, d'autres contaminants, comme par exemple le silicium et le chlore. De préférence, au moins 50%, et plus préférentiellement au moins 75% du chlore et du silicium de la charge initiale sont éliminés lors de l'étape a). L'effluent hydrogéné obtenu à l'issue de l'étape a) d'hydrogénation est envoyé, de préférence directement, vers l'étape b) d'hydrotraitement.

Etape b) d'hydrotraitement

- Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape b) d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par la charge, éventuellement prétraitée dans l'étape a0), ou ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 430°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrotraité.
- Avantageusement, l'étape b) met en œuvre les réactions d'hydrotraitement bien connues de l'homme du métier, et plus particulièrement des réactions d'hydrotraitement telles que l'hydrogénation des aromatiques, l'hydrodésulfuration et l'hydrodéazotation. De plus, l'hydrogénation des oléfines et des composés halogénés restants ainsi que l'hydrodémétallation sont poursuivies.
- Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre à une pression équivalente à celle utilisée dans la section réactionnelle de l'étape a) d'hydrogénation, et généralement à une température moyenne plus élevée que celle de la section réactionnelle de l'étape a) d'hydrogénation. Ainsi, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre à une température moyenne d'hydrotraitement entre 250 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 1h⁻¹. La couverture en hydrogène dans l'étape b) est avantageusement comprise entre 100 et 1500 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge fraîche, et de préférence entre 200 et 1000 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge fraîche, de manière préférée entre 250 et 800 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge fraîche. 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 est de préférence effectuée en lit fixe. Elle peut également être effectuée en lit bouillonnant, en lit entraîné ou en lit mobile. Lorsque l'étape d'hydrotraitement est effectuée en lit bouillonnant, en lit entraîné ou en lit mobile, une étape supplémentaire d'hydrotraitement en lit fixe peut être effectuée dans les mêmes gammes de conditions opératoires après celle en lit bouillonnant, en lit entraîné ou en lit mobile, avec ou sans séparation intermédiaire d'un flux gazeux.

De préférence, le procédé de traitement comprend une étape b) 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.

- 5 Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est alimentée au moins par la charge ou ledit effluent hydrogéné 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 moins une partie de la charge ou de l'effluent hydrogéné issu de l'étape a) et/ou au moins une partie d'hydrogène entre les différents lits catalytiques
10 est également possible. Eventuellement, la section réactionnelle de ladite étape b) peut également être alimentée en outre par au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) et/ou par au moins une partie d'un des effluents de l'étape f).

- Avantageusement, ladite étape b) est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement comprenant au moins un, de préférence entre un et cinq, réacteur(s) à lit
15 fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à un, de préférence compris entre un et dix, de manière préférée compris entre deux et cinq, le(s) dit(s) lit(s) comprenant chacun au moins un, et de préférence pas plus de dix, catalyseur(s) d'hydrotraitement. Lorsqu'un réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, c'est-à-dire au moins deux, de préférence entre deux et dix, de manière préférée entre deux et cinq lits
20 catalytiques, lesdits lits catalytiques sont de préférence disposés en série dans ledit réacteur.

- Lorsque l'étape b) est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement comprenant plusieurs, de préférence deux réacteurs, ces réacteurs peuvent fonctionner en série et/ou en parallèle et/ou en mode permutable (ou PRS) et/ou en mode « swing ». Les différents modes de fonctionnement éventuels, mode PRS (ou lead and lag) et mode swing,
25 et sont bien connus de l'Homme du métier et sont avantageusement définis plus haut.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement comprend un seul réacteur à lit fixe contenant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à un, de préférence compris entre un et dix, de manière préférée compris entre deux et cinq.

- 30 Dans un mode particulièrement préféré, la section réactionnelle d'hydrogénation de l'étape a) comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable suivie de la section réactionnelle d'hydrotraitement de l'étape b) qui comprend un seul réacteur à lit fixe.

- Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans ladite étape b) peut être choisi parmi des catalyseurs connus d'hydrodémétallation, d'hydrotraitement, de captation du silicium, utilisés notamment pour le traitement des coupes pétrolières, et leurs combinaisons. Des catalyseurs d'hydrodémétallation connus sont par exemple ceux décrits dans les brevets EP 0113297, EP 0113284, US 5221656, US 5827421, US 7119045, US 5622616 et US 5089463. Des catalyseurs d'hydrotraitement connus sont par exemple ceux décrits dans les brevets EP 0113297, EP 0113284, US 6589908, US 4818743 ou US 6332976. Des catalyseurs de captation du silicium connus sont par exemple ceux décrits dans les demandes de brevets CN 102051202 et US 2007/080099.
- En particulier, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend un support, de préférence minéral, et au moins un élément métallique ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Ledit élément métallique ayant une fonction hydro-déshydrogénante comprend avantageusement au moins un élément du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt, et/ou au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène. La teneur totale exprimée en oxydes des éléments métalliques des groupes VIB et VIII est de préférence entre 0,1% et 40% en poids, préférentiellement de 5% à 35% en poids, par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO et NiO respectivement. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre le métal (ou les métaux) du groupe VIB par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 1,0 et 20, de manière préférée entre 2,0 et 10. Par exemple, la section réactionnelle d'hydrotraitement de l'étape b) du procédé comprend un catalyseur d'hydrotraitement comprenant entre 0,5% et 10% en poids de nickel, de préférence entre 1% et 8% en poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement, et entre 1,0% et 30% en poids de molybdène, de préférence entre 3,0% et 29% en poids de molybdène, exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement, sur un support minéral, de préférence sur un support d'alumine.
- Le support dudit catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut en outre renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis parmi l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. De préférence, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend un support d'alumine, de manière préférée un support d'alumine

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

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

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

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 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.

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

Avantageusement, l'étape b) d'hydrotraitement permet l'hydrogénation d'au moins 80%, et de préférence de la totalité des oléfines restantes après l'étape a) d'hydrogénation, mais aussi la conversion au moins en partie d'autres impuretés présentes dans la charge, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés

azotés, les composés halogénés (notamment les composés chlorés), les composés oxygénés. De préférence, la teneur en azote en sortie de l'étape b) est inférieure à 100 ppm poids. De préférence, la teneur en soufre en sortie de l'étape b) est inférieure à 100 ppm poids. L'étape b) peut également permettre de réduire encore la teneur en contaminants, 5 comme celle des métaux, en particulier la teneur en silicium. De préférence, la teneur en métaux en sortie de l'étape b) 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.

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 10 prétraitement a0), de l'étape a) optionnelle d'hydrogénation et/ou l'étape b) d'hydrotraitement et/ou en amont d'une des étapes optionnelles g) d'hydrocraquage lorsqu'elles sont présentes, de préférence en amont de l'étape a) d'hydrogénation et/ou l'étape b) d'hydrotraitement afin d'assurer une quantité suffisante en soufre pour former l'espèce active du catalyseur (sous forme sulfures).

15 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 20 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 25 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.

30 L'injection d'un agent sulfurant est notamment nécessaire en début du cycle catalytique, le temps que l' H_2S se forme pour être séparé dans l'étape d) et recyclé en amont de l'étape a) et/ou de l'étape b) et/ou de l'étape g), ou encore en amont de l'étape d'hydrogénation sélective du prétraitement a0). Des injections supplémentaires tout au long du cycle catalytique peuvent être nécessaires afin de compenser la perte naturelle. Cependant, le fait

de pouvoir recycler une phase gazeuse contenant l'H₂S sans le NH₃ par la présente invention permet de réduire considérablement la consommation de l'agent sulfurant.

Etape c) de séparation

Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape c) de séparation, 5
avantageusement mise en œuvre dans au moins une section de lavage/séparation, alimentée au moins par l'effluent hydrotraité issu de l'étape b), et éventuellement par l'effluent hydrocraqué issu des étapes g) et g') optionnelles, et une solution aqueuse, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un premier effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

L'effluent gazeux obtenu à l'issue de l'étape c) comprend avantageusement de l'hydrogène, 10
de préférence comprend au moins 80 % volume, de préférence au moins 85 % volume, d'hydrogène. Avantageusement, ledit effluent gazeux peut au moins en partie être recyclé vers les étapes a) d'hydrogénation et/ou b) d'hydrotraitement et/ou g) d'hydrocraquage, le système de recyclage pouvant comprendre une section de purification.

L'effluent gazeux peut aussi faire l'objet de séparation(s) complémentaire(s) en vue de 15
récupérer au moins un gaz riche en hydrogène et/ou des hydrocarbures légers, notamment de l'éthane, du propane et du butane, qui peuvent avantageusement être envoyés séparément ou en mélange dans un ou des fours de l'étape h) de vapocraquage de manière à accroître le rendement global en oléfines.

L'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation est envoyé, en partie ou en totalité, 20
soit directement en entrée d'une unité de vapocraquage, soit vers une étape f) optionnelle de fractionnement. De préférence, l'effluent liquide hydrocarboné est envoyé, en partie ou en totalité, vers une étape f) de fractionnement.

Le premier effluent aqueux obtenu à l'issue de l'étape c) comprend avantageusement des sels d'ammonium et/ou de l'acide chlorhydrique ainsi que du H₂S et NH₃ dissous.

25 Cette étape c) de séparation permet en particulier d'éliminer les sels de chlorure d'ammonium, qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par l'hydrogénation des composés chlorés sous forme HCl notamment lors des étapes a) et b) puis dissolution dans l'eau, et les ions ammonium, générés par l'hydrogénation des composés azotés sous forme de NH₃ notamment lors de l'étape b) et/ou apportés par injection d'une amine puis 30
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. Il

permet aussi d'éliminer l'acide chlorhydrique formé par la réaction des ions hydrogène et des ions chlorures. Cette étape c) permet aussi d'éliminer les sels de sulfure d'ammonium ((NH₄)₂S) qui se forment par réaction entre l'H₂S issu de l'hydrodésulfuration des composés sulfurés et le NH₃.

- 5 En fonction de la teneur en composés chlorés dans la charge initiale à traiter, un flux contenant un composé azoté telle qu'une amine, par exemple la monoéthanolamine, la diéthanolamine et/ou la monodiéthanolamine peut être injecté en amont de l'étape d'hydrogénation sélective du prétraitement a0) et/ou en amont de l'étape a) d'hydrogénation et/ou entre l'étape a) d'hydrogénation et l'étape b) d'hydrotraitement et/ou entre l'étape g)
- 10 d'hydrocraquage et l'étape c) de séparation, de préférence en amont de l'étape a) d'hydrogénation afin d'assurer une quantité suffisante en ions ammonium pour combiner les ions chlorure formés lors de l'étape d'hydrotraitement, permettant ainsi de limiter la formation d'acide chlorhydrique et ainsi de limiter la corrosion en aval de la section de séparation.

- Selon une variante, ladite phase gazeuse contenant le NH₃ issue de l'étape e) peut
- 15 également être utilisée en tant que composé azoté.

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

- L'étape c) de séparation est avantageusement opérée à une température comprise entre 20 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
- 25 l'effluent hydrotraité) au risque de bouchage dans les lignes dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium. Avantageusement, l'étape c) de séparation est opérée à une pression proche de celle mise en œuvre dans les étapes a) et/ou b), de préférence entre 1,0 et 10,0 MPa, de manière à faciliter le recyclage d'hydrogène.

- L'étape de séparation peut avantageusement être mise en œuvre par toute méthode connue
- 30 de l'homme du métier telle que par exemple la combinaison d'un ou plusieurs séparateur(s) (ballon(s)), et/ou une ou plusieurs colonne(s) de stripage, 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. La section de lavage/séparation de l'étape c) peut au

moins en partie être réalisée dans des équipements de lavage et de séparation communs ou distincts.

Dans un mode de réalisation éventuel de l'invention, l'étape c) de séparation comprend l'injection d'une solution aqueuse dans l'effluent hydrotraité issu de l'étape b), suivi de la

5 section de lavage/séparation comprenant avantageusement une phase de séparation permettant d'obtenir au moins un premier effluent aqueux chargé en sels d'ammonium, un effluent hydrocarboné liquide lavé et un effluent gazeux partiellement lavé. Ledit premier effluent aqueux chargé en sels d'ammonium et l'effluent hydrocarboné liquide lavé peuvent ensuite être séparés dans un ballon décanteur afin d'obtenir ledit effluent hydrocarboné et

10 ledit premier 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 l'effluent gazeux partiellement lavé et d'obtenir ainsi ledit effluent gazeux,

15 comprenant de préférence essentiellement de l'hydrogène, et un flux aqueux acide. Ledit premier 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 c) de séparation en ladite solution aqueuse en amont de la section de lavage/séparation et/ou en ledit flux aqueux

20 dans la colonne de lavage. Ledit circuit de recyclage d'eau peut comporter un appoint d'eau et/ou d'une solution basique et/ou une purge permettant d'évacuer les sels dissous.

Dans un autre mode de réalisation éventuel de l'invention, l'étape c) de séparation peut comprendre avantageusement une section de lavage/séparation à « haute pression » qui opère à une pression proche de la pression de l'étape a) d'hydrogénation et/ou de l'étape b)

25 d'hydrotraitement et/ou de l'étape g) d'hydrocraquage optionnelle, de préférence entre 1,0 et 10,0 MPa, afin de faciliter le recyclage d'hydrogène. Cette éventuelle section « haute pression » de l'étape c) peut être complétée par une section « basse pression », afin d'obtenir un effluent hydrocarboné dépourvu d'une partie des gaz dissous à haute pression et destinée à être traitée directement dans un procédé de vapocraquage ou optionnellement

30 être envoyée dans l'étape f) de fractionnement.

Variante étape c) de séparation en deux étapes

Dans un mode de réalisation éventuel de l'invention, l'étape c) de séparation comprend les étapes suivantes :

c1) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité issu de l'étape b), ladite

35 étape étant opérée à une température comprise entre 200 et 450°C et à une pression

sensiblement identique à la pression de l'étape b) pour obtenir au moins un effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie peut être recyclée en amont de l'étape a) et/ou de l'étape b),

- 5 c2) une étape de séparation, alimentée par l'effluent gazeux issu de l'étape c1) et une autre partie de l'effluent liquide issu de l'étape c1) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température comprise entre 20 et inférieure à 200°C, et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un effluent gazeux, un premier effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

Etape c1)

- 10 Selon l'invention, le procédé de traitement peut comprendre une étape c1) de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité issu de l'étape b), ladite étape étant opérée à une température comprise entre 200 et 450°C et à une pression sensiblement identique à la pression de l'étape b) pour obtenir au moins un effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie peut être recyclée en amont de l'étape a) et/ou de l'étape b).

- 15 L'étape de séparation c1) est une étape de séparation dite haute pression ou moyenne pression à haute température, aussi connue de l'homme du métier sous le nom HHPS (pour « Hot High Pressure Separator » selon la terminologie anglo-saxonne). Ainsi, cette étape c1) met en œuvre de préférence un séparateur dit « chaud à haute pression », la pression étant
20 sensiblement égale à la pression opératoire de l'étape b). On entend par « pression sensiblement égale la pression de l'étape b) » la pression de l'étape b) avec une différence de pression comprise entre 0 et 1 MPa, de préférence comprise entre 0,005 et 0,3 MPa, et de manière particulièrement préférée comprise entre 0,01 et 0,2 MPa par rapport à la pression de l'étape b). De préférence, la pression de l'étape c1) est la pression de l'étape b)
25 diminuée des pertes de charges.

- La température à laquelle la séparation est effectuée est comprise entre 200 et 450°C, de préférence comprise entre 220 et 330°C, et de manière particulièrement préférée comprise entre 240 et 300°C. Selon une variante préférée, et au vu de récupérer le plus de calories, la séparation est effectuée à une température la plus haute possible mais inférieure ou égale à
30 la température de sortie de l'étape b) ce qui permet d'éviter ou de limiter un réchauffage (et donc un besoin de calories) de l'effluent de l'étape b). Selon une autre variante, l'effluent de l'étape b) peut être réchauffé ou refroidit avant la séparation.

Cette étape c1) de 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

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, l'étape c) est mise en œuvre avec un seul séparateur (ballon).

- 5 Une partie de l'effluent liquide peut être recyclée en amont de l'étape a) et/ou de l'étape b) et/ou en amont de l'étape d'hydrogénation sélective du prétraitement a0). Le recyclage d'une partie du produit obtenu vers ou en amont d'au moins une des étapes réactionnelles permet avantageusement d'une part de diluer les impuretés et d'autre part de contrôler la température dans la ou les étape(s) réactionnelle(s), dans la(les)quelle(s) des réactions
- 10 mises en jeu peuvent être fortement exothermiques.

Avantageusement, la quantité d'effluent liquide issu de l'étape c) recyclé, c'est-à-dire la fraction de produit obtenu recyclée, est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle de l'étape c) et la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, c'est-à-dire la charge à traiter alimentant le procédé global, est inférieur ou égal à 10, de préférence

15 inférieur ou égal à 7, et préférentiellement supérieur ou égal à 0,001, de préférence supérieur ou égal à 0,01, et de manière préférée supérieur ou égal à 0,1. De manière préférée, la quantité d'effluent liquide issu de l'étape c) recyclé est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques est compris entre 0,01 et 10, de préférence compris entre 0,1 et 7, et de manière

20 particulièrement préférée compris entre 0,2 et 5. Ce taux de recycle permet notamment de contrôler la montée de la température dans l'étape a). En effet, lorsque le taux de recycle est élevé, le taux de dilution de la charge est élevé, et la montée de température en début de section réactionnelle de l'étape a), notamment due aux réactions d'hydrogénation des dioléfinés, est ainsi contrôlable par l'effet de dilution.

- 25 La séparation à haute pression et haute température permet d'une part de maximiser la récupération d'énergie par le recycle à chaud d'une partie de l'effluent liquide. En effet, l'énergie pour atteindre la température d'entrée nécessaire dans l'étape a) et/ou l'étape b) peut au moins en partie être apportée par la chaleur d'une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) et permet également de diminuer voire éliminer un éventuel préchauffage par
- 30 chauffage direct de la charge au-delà d'une température supérieure à 200°C pour éviter la formation de gommages. De plus, le fait de recycler au moins une partie de l'effluent liquide à haute pression permet d'économiser de l'énergie pour sa pressurisation dans l'étape a) et/ou l'étape b).

La séparation à haute pression et haute température permet d'autre part de minimiser la

35 quantité de fraction légère (coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point

- d'ébullition inférieur ou égal à 175°C ou naphta) contenue dans l'effluent liquide recyclée dans l'étape a) et/ou l'étape b). A cette température, la quasi-totalité de la fraction légère de l'effluent (naphta) part en effluent gazeux vers l'étape c2) de séparation/lavage tandis qu'en phase liquide on a majoritairement la fraction lourde de la charge (coupe hydrocarbonée
- 5 comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C ou distillats moyens). De cette manière, on favorise la ppH_2 dans l'étape a) et/ou dans l'étape b) car la fraction légère (naphta) pourrait se vaporiser en partie et baisser la ppH_2 si elle n'était pas au moins en partie éliminée lors de la séparation à haute pression et haute température.
- L'élimination de la fraction légère comprenant le naphta peut optionnellement être accrue par
- 10 une légère détente en amont d'au moins un séparateur mis en œuvre dans l'étape c1) même si cette mise en œuvre n'est pas préférée du fait de la perte énergétique liée à la détente. Une autre option pour accroître l'élimination de la fraction légère comprenant le naphta peut consister à réaliser un stripage, par exemple en injectant un gaz riche en hydrogène dans l'étape c1).
- 15 Selon une variante préférée, au moins une partie de l'effluent liquide hydrotraité issu de l'étape c) peut avantageusement être soit refroidi, soit pré-chauffé, si nécessaire, soit gardé à la même température qu'en sortie de l'étape c) de séparation, avant d'être avantageusement recyclé en amont de l'étape a) d'hydrogénation et/ou de l'étape b) d'hydrotraitement, selon la température et le débit de charge et d'hydrogène, de manière à
- 20 ce que la température du flux entrant, comprenant ladite charge en mélange avec au moins une partie dudit effluent liquide issu de l'étape c) et d'un gaz riche en hydrogène, soit comprise entre 140 et 430°C, de préférence entre 220 et 350°C, et de manière particulièrement préférée entre 260 et 330°C.
- Dans le cas où au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) de séparation est
- 25 pré-chauffé avant d'être recyclé en amont de l'étape a) et/ou l'étape b), ledit effluent passe éventuellement dans au moins un échangeur et/ou au moins un four avant d'être recyclé en amont de l'étape a) et/ou l'étape b), de manière à ajuster la température dudit effluent liquide recyclé.
- Dans le cas où au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) de séparation est
- 30 refroidi avant d'être recyclé en amont de l'étape a) et/ou l'étape b), ledit effluent passe éventuellement dans au moins un échangeur et/ou au moins un aéroréfrigérant avant d'être recyclé en amont de l'étape a) et/ou l'étape b), de manière à ajuster la température dudit effluent liquide recyclé.
- La mise en œuvre du recycle en amont de l'étape a) d'hydrogénation et/ou en amont de
- 35 l'étape b) d'hydrotraitement, d'au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) qui

peut être soit refroidi soit préchauffé, si nécessaire, soit gardé à la même température qu'en sortie de l'étape c) de séparation, permet donc d'ajuster la température du flux entrant à l'étape a) et/ou à l'étape b), selon le besoin.

Selon une variante, la charge, avant d'être mélangée avec au moins une partie de l'effluent issu de l'étape c), peut être préchauffée par chauffage direct à une température allant jusqu'à 200°C, de préférence jusqu'à 180°C, et de manière particulièrement préférée jusqu'à 150°C. Au-dessus de cette température, le contact d'une paroi lors du chauffage direct peut induire la formation de gommages et/ou de coke ce qui peut provoquer un encrassement et une augmentation de la perte de charge du système de chauffage de la charge ainsi que du ou des lits de catalyseurs. Le chauffage de la charge à une température au-dessus de 150°C, de préférence au-dessus de 180°C, et de manière particulièrement préférée au-dessus de 200°C est de préférence effectué par chauffage indirect par au moins une partie de l'effluent issu de l'étape c). Ainsi, l'élévation de température au-dessus de 150°C, de préférence au-dessus de 180°C et de manière particulièrement préférée au-dessus de 200°C de la charge est provoquée par mélange avec un liquide plus chaud, et non par contact avec une paroi chauffée. Selon une autre variante, le chauffage de la charge à une température au-dessus de 150°C, de préférence au-dessus de 180°C, et de manière particulièrement préférée au-dessus de 200°C est effectué par des fours ou des échangeurs dimensionnés pour avoir une température de paroi très faible par rapport à la température de la charge, par exemple un four électrique.

Selon une autre variante, la charge est entièrement chauffée par chauffage indirect par au moins une partie de l'effluent issue de l'étape c). Dans ce cas, la charge n'est pas préchauffée avant d'être mélangée avec au moins une partie de l'effluent issu de l'étape c).

Selon une autre variante, la charge n'est pas chauffée par chauffage indirect par au moins une partie de l'effluent issue de l'étape c). Dans ce cas, la charge et la partie de l'effluent issue de l'étape c) recyclé sont mélangées, la partie de l'effluent issue de l'étape c) recyclé ayant sensiblement la même température ou une température inférieure que la charge.

Un autre flux de chauffage est avantageusement constitué d'un effluent gazeux riche en hydrogène provenant de l'appoint en hydrogène et/ou de l'effluent gazeux issu de l'étape c) de séparation. Au moins une partie de cet effluent gazeux riche en hydrogène provenant de l'appoint en hydrogène et/ou de l'effluent gazeux issu de l'étape c) de séparation est avantageusement injecté en mélange avec au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c) ou séparément, en amont de l'étape a) et/ou de l'étape b). Le flux gazeux riche en hydrogène peut donc être avantageusement soit pré-chauffé en mélange avec au moins une partie de l'effluent liquide soit pré-chauffé séparément avant mélange de préférence par

passage éventuel dans au moins un échangeur et/ou au moins un four ou tout autre moyen de chauffage connu de l'homme du métier.

Etape c2)

Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape c2) de séparation, avantageusement mise en œuvre dans au moins une section de lavage/séparation, alimentée par le premier effluent gazeux et une autre partie de l'effluent liquide issu de l'étape c1) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température comprise entre 20 et inférieure à 200°C, et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un effluent gazeux, un premier effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

L'étape de séparation c2) est mise en œuvre dans au moins un ballon séparateur dit haute pression ou moyenne pression à basse température, aussi connue de l'homme du métier sous le nom CHPS (pour « Cold High Pressure Separator » selon la terminologie anglo-saxonne). Ainsi, cette étape c2) met en œuvre de préférence un séparateur dit « froid à haute pression », la pression étant sensiblement égale à la pression opératoire de l'étape b). On entend par « pression sensiblement égale la pression de l'étape b) » la pression de l'étape b) avec une différence de pression comprise entre 0 et 1 MPa, de préférence comprise entre 0,005 et 0,3 MPa, et de manière particulièrement préférée comprise entre 0,01 et 0,2 MPa par rapport à la pression de l'étape b). De préférence, la pression de l'étape c2) est la pression de l'étape b) diminuée des pertes de charges. Le fait d'opérer au moins une partie de l'étape c2) de séparation à une pression sensiblement identique à la pression opératoire de l'étape b) facilite par ailleurs le recyclage d'hydrogène.

L'étape de séparation c2) peut aussi être effectuée à une pression inférieure à la pression de l'étape b).

L'étape de séparation c2) peut aussi comprendre une (première) étape de séparation à une pression sensiblement égale à la pression opératoire de l'étape b), suivie d'au moins une autre étape de séparation opérée à une température identique ou inférieure et à une pression inférieure à chaque étape de séparation de l'étape c2) précédente.

La température à laquelle la séparation de l'étape c2) est effectuée est comprise entre 20 et inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 25 et 120°C, et de manière particulièrement préférée comprise entre 30 et 70°C.

Il est important d'opérer dans cette gamme de température (et donc de ne pas trop refroidir l'effluent hydrotraité) au risque de bouchage dans les lignes dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium.

5 La section de lavage/séparation de l'étape c2) peut au moins en partie être réalisée dans des équipements de lavage et de séparation communs ou distincts, ces équipements étant bien connus (ballons séparateurs pouvant opérés à différentes pressions et températures, pompes, échangeurs de chaleurs, colonnes de lavage, etc.). L'étape c2) de séparation peut notamment être effectuée telle que l'étape c) décrite ci-dessus.

10 Lorsqu'une (ou deux) étapes d'hydrocraquage sont présentes (décrites ci-dessous), cette étape c2) peut en plus être alimentée par au moins une partie de l'effluent hydrocraqué issu d'une étape g) d'hydrocraquage optionnelle.

15 Au moins une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c2) peut être recyclée en tant que trempe liquide (ou quench selon la terminologie anglo-saxonne) en amont de l'étape a et/ou de l'étape b) et/ou de l'étape g). L'injection de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c2) peut être effectuée au niveau du premier lit catalytique de la section réactionnelle de l'étape a) et/ou de l'étape b) et/ou de l'étape g) ou entre les différents lits catalytiques de chaque section. Lorsque la section réactionnelle d'hydrogénation de l'étape a) comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable, au moins une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c2) peut être recyclée entre les deux réacteurs.

20 **Etape d) de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux**

Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape d) de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux pour obtenir une phase gazeuse contenant l'H₂S et un deuxième effluent aqueux, ladite phase gazeuse contenant l'H₂S est de préférence au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou de l'étape g).

25 L'étape d) de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux est avantageusement effectuée par stripage à l'aide d'un flux gazeux, de préférence inerte, dans une colonne de stripage. Une colonne de stripage est une colonne de distillation dans laquelle un flux gazeux, de préférence inerte est injecté en fond de colonne. La phase gazeuse contenant l'H₂S est récupérée en tête de colonne et un deuxième effluent aqueux est récupéré en fond de la colonne. Le flux gazeux inerte peut être de l'hydrogène, de l'azote ou de la vapeur. De préférence, l'étape d) est effectuée par stripage à la vapeur. Le stripage à l'aide d'un flux gazeux, de préférence inerte permet d'obtenir une très faible teneur en H₂S dissous dans le deuxième effluent aqueux en fond de la colonne de stripage.

L'étape d) de séparation de l'H₂S est généralement opéré à une pression comprise entre 0,5 et 1,5 MPa, de préférence comprise entre 0,5 et 1 MPa, et de manière particulièrement préférée comprise entre 0,6 et 0,9 MPa.

5 Le stripage est généralement opéré à une température comprise entre 80 et 150°C, de préférence entre 120 et 145°C (en tête et fond de la colonne respectivement).

Le débit du flux gazeux inerte est généralement tel que le rapport entre le débit du flux gazeux inerte exprimé en normaux m³ par heure (Nm³/h) et le débit de premier effluent aqueux à traiter exprimé en m³ par heure aux conditions standards (15°C, 0,1 MPa) est compris entre 50 et 600 Nm³/m³, de préférence entre 200 et 400 Nm³/m³. On entend par
10 normaux m³ la quantité de gaz dans un volume de 1 m³ à 0°C et 0,1 MPa.

Le stripage effectué dans ces conditions opératoires permet notamment de séparer H₂S de dudit premier effluent aqueux sans entraîner le NH₃ (qui reste majoritairement dans la phase aqueuse).

15 Selon une variante, à l'étape d) une partie de la phase gazeuse en tête de la colonne de stripage comprenant l'H₂S et le flux gazeux inerte (vapeur) est condensée et est de préférence réinjectée au moins en partie en tant que reflux liquide dans la partie supérieure de la colonne de stripage. La condensation est généralement effectuée par refroidissement à une température comprise entre 30 et 65°C, par exemple par de l'eau froide.

Le reflux liquide permet de contrôler/diminuer la température en tête de colonne de stripage.

20 Ladite phase gazeuse contenant l'H₂S soutiré en tête de colonne de stripage est au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou encore en amont de l'étape g) d'hydrocraquage et/ou en amont de l'étape d'hydrogénation sélective du prétraitement a0) lorsqu'elles sont présentes, afin d'agir comme agent sulfurant pour le ou les catalyseurs. Avant son recyclage elle peut subir au moins une étape supplémentaire de purification, par
25 exemple un contactage avec liquide ou un lavage aux amines.

Selon une autre variante, l'étape d) de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux peut aussi être effectuée par extraction liquide/liquide dans laquelle un solvant inerte ou réactif est mis en contact avec l'effluent aqueux.

Etape e) de séparation du NH₃ contenu dans le deuxième effluent aqueux

30 Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape e) de séparation du NH₃ contenu dans le deuxième effluent aqueux issu de l'étape d) pour obtenir une phase gazeuse contenant du NH₃ et un troisième effluent aqueux, ladite phase gazeuse contenant

le NH_3 étant de préférence au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou de l'étape g).

L'étape e) de séparation du NH_3 contenu dans le deuxième effluent aqueux est avantageusement effectuée par stripage à l'aide d'un flux gazeux inerte dans une colonne de stripage. La phase gazeuse contenant du NH_3 est récupérée en tête de colonne et un
5 troisième effluent aqueux est récupéré en fond de la colonne. Le flux gazeux inerte peut être de l'hydrogène, de l'azote ou de la vapeur. De préférence, l'étape e) est effectuée par stripage à la vapeur.

Le stripage à l'aide d'un flux gazeux inerte permet d'obtenir une très faible teneur en NH_3
10 dissous en fond de la colonne de stripage permettant de récupérer un troisième effluent aqueux qui peut être introduits dans un traitement des eaux usées classiques.

L'étape e) de séparation du NH_3 est généralement opéré à une pression comprise entre 0,1 et inférieure à 0,5 MPa, de préférence comprise entre 0,05 et 0,2 MPa.

Le stripage est généralement opéré à une température comprise entre 80 et 150°C, de
15 préférence entre 120 et 145°C (en tête et fond de la colonne respectivement).

Le débit du flux gazeux inerte est généralement tel que le rapport entre le débit du flux gazeux inerte exprimé en normaux m^3 par heure (Nm^3/h) et le débit de charge à traiter exprimé en m^3 par heure aux conditions standards (15°C, 0,1 MPa) est compris entre 50 et 600 Nm^3/m^3 , de préférence entre 200 et 400 Nm^3/m^3 . On entend par normaux m^3 la quantité
20 de gaz dans un volume de 1 m^3 à 0°C et 0,1 MPa.

Selon une variante, à l'étape e) une partie de la phase gazeuse en tête de la colonne de stripage comprenant du NH_3 et le flux gazeux inerte (vapeur) est condensée et est de préférence réinjectée au moins en partie en tant que reflux liquide dans la partie supérieure de la colonne de stripage. La condensation est généralement effectuée par refroidissement à
25 une température comprise entre 30 et 65°C, par exemple par de l'eau froide.

Le reflux liquide permet de contrôler/diminuer la température en tête de colonne de stripage.

Selon une variante, ladite phase gazeuse contenant le NH_3 peut être au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou de l'étape g), et/ou encore en amont de l'étape d'hydrogénation sélective a0), avantageusement dans des quantités
30 stœchiométriques adaptées à la formation des sels lors de l'étape c) de séparation/lavage.

Etape f) (optionnelle) de fractionnement

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de fractionnement de tout ou partie, de manière préférée de la totalité, de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir

au moins un flux gazeux et au moins deux flux hydrocarbonés liquides, lesdits deux flux hydrocarbonés liquides étant au moins une première coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C (coupe naphta), en particulier entre 80 et 175°C, et une deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C (coupe distillats moyens).

L'étape f) 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 ayant 1 à 4 atomes de carbone.

L'étape f) optionnelle de fractionnement est avantageusement opérée à une pression inférieure ou égale à 3,0 MPa abs., de préférence entre 0,5 et 2.5 MPa abs.

Selon un mode de réalisation, l'étape f) 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. Ladite colonne de stripage est alimentée par l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape c) et par un flux de vapeur d'eau. L'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape c) peut être éventuellement réchauffé avant l'entrée dans la colonne de stripage. Ainsi, les composés les plus légers sont entraînés en tête de colonne et dans le circuit de reflux comprenant un ballon de reflux dans lequel s'opère une séparation gaz/liquide. La phase gazeuse qui comprend les hydrocarbures légers, est soutirée du ballon de reflux, en un flux gazeux. La coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C est avantageusement soutirée du ballon de reflux. La coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C est avantageusement soutirée en fond de colonne de stripage.

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

Selon la destination ou l'utilisation des coupes issues de l'étape f) 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.

La première coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C et la deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C, éventuellement mélangées, peu(ven)t être envoyées, en tout ou partie, vers une unité de vapocraquage, à l'issue de laquelle des

oléfines pourront être (re)formées pour participer à la formation de polymères. De préférence, une partie seulement des dites coupes est envoyée vers une unité de vapocraquage ; au moins une fraction de la partie restante est éventuellement recyclée dans au moins une des étapes du procédé et/ou envoyée vers une unité de stockage carburant, 5 par exemple une unité de stockage naphta, une unité de stockage diesel ou une unité de stockage kérosène, issu de charges pétrolières conventionnelles.

Selon un mode préféré, la première coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C, tout ou partie, est envoyée vers une unité de vapocraquage, tandis que la deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés 10 ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C est envoyée dans une étape g) d'hydrocraquage et/ou envoyée vers une unité de stockage carburant.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape optionnelle f) de fractionnement peut permettre d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C, de préférence entre 80 et 175°C, et, une 15 coupe distillats moyens comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C et inférieur à 385°C, et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 385°C, dite coupe hydrocarbonée lourde. La coupe naphta peut être envoyée, en tout ou partie, vers une unité de vapocraquage et/ou vers l'unité de stockage naphta issu de charges pétrolières conventionnelles, elle peut encore 20 être recyclée; la coupe distillat moyens peut également être, en tout ou partie, soit envoyée vers une unité de vapocraquage, soit vers une unité de stockage diesel issu de charges pétrolières conventionnelles, soit encore être recyclée ; la coupe lourde peut quant à elle peut être envoyée, au moins en partie, vers une unité de vapocraquage, ou être envoyée dans l'étape g) d'hydrocraquage lorsqu'elle est présente.

25 Dans un autre mode de réalisation particulier, l'étape optionnelle f) de fractionnement peut permettre d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C, de préférence entre 80 et 175°C, et une coupe kérosène comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C et inférieur ou égale à 280°C, une coupe diesel comprenant des composés ayant un point 30 d'ébullition supérieur à 280°C et inférieur à 385°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 385°C, dite coupe hydrocarbonée lourde. La coupe naphta, la coupe kérosène et/ou la coupe diesel peut (peuvent) être, en tout ou partie, soit envoyée(s) vers une unité de vapocraquage, soit respectivement vers un pool naphta, kérosène ou diesel issu de charges pétrolières 35 conventionnelles, soit être recyclées. La coupe lourde peut quant à elle peut être envoyée,

au moins en partie, vers une unité de vapocraquage, ou être envoyée dans l'étape g) d'hydrocraquage lorsqu'elle est présente.

Dans un autre mode de réalisation particulier la coupe naphta comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C issue de l'étape f) est fractionnée en une coupe naphta lourde comprenant des composés ayant un point d'ébullition entre 80 et 175°C et une coupe naphta légère comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieure à 80°C, au moins une partie de ladite coupe naphta lourde étant envoyée vers un complexe aromatique comportant au moins une étape de reformage du naphta en vue de produire des composés aromatiques. Selon ce mode de réalisation, au moins une partie de la coupe naphta légère est envoyée dans l'étape h) de vapocraquage décrite ci-dessous.

Le ou les effluents gazeux issu(s) de l'étape f) de fractionnement peut (peuvent) faire l'objet de purification(s) et de séparation(s) complémentaire(s) en vue de récupérer au moins des hydrocarbures légers, notamment de l'éthane, du propane et du butane, qui peuvent avantageusement être envoyés séparément ou en mélange dans un ou des fours de l'étape h) de vapocraquage de manière à accroître le rendement global en oléfines.

Etape (optionnelle) g) d'hydrocraquage

Selon une variante, le procédé de l'invention peut comprendre une étape g) d'hydrocraquage effectuée après l'étape c) de séparation avec au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape c) ou effectuée après l'étape f) de fractionnement avec au moins une partie de la deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C.

Avantageusement, l'étape g) met en œuvre les réactions d'hydrocraquage bien connues de l'homme du métier, et permet plus particulièrement de convertir les composés lourds, par exemple des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C en composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C contenus dans l'effluent hydrocarboné issu de l'étape f) de fractionnement. D'autres réactions, comme l'hydrogénation des oléfines, des aromatiques, l'hydrodémétallation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation, etc. peuvent se poursuivre.

Les composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C ont un BMCI élevé et contiennent par rapport à des composés plus légers, plus de composés naphténiques, naphténo-aromatiques et aromatiques menant ainsi à un ratio C/H plus élevé. Ce ratio élevé est une cause de cokage dans le vapocraqueur, nécessitant ainsi des fours de vapocraquage dédiés à cette coupe. Lorsqu'on souhaite minimiser le rendement de ces composés lourds (coupe distillats moyens) et maximiser le rendement de composés légers

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

Ainsi, le procédé de l'invention peut comprendre une étape g) d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un

5 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 au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape c) et/ou par au moins une partie de la deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C issue de l'étape f) et un flux

10 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 premier effluent hydrocraqué.

Ainsi, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est avantageusement mise en œuvre à

15 une température moyenne entre 250 et 450°C, de préférence entre 320 et 430°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs., de préférence entre 3 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 g) est avantageusement comprise entre 80 et 2000 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge fraîche

20 qui alimente l'étape a), et de préférence entre 200 et 1800 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge fraîche qui alimente l'étape a). Les définitions de la température moyenne (WABT), de la VVH et de la couverture en hydrogène correspondent à celles décrites ci-dessus. Avantageusement, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est mise en œuvre à une pression équivalente à celle utilisée dans la section réactionnelle de l'étape a)

25 d'hydrogénation ou de l'étape b) d'hydrotraitement.

Avantageusement, ladite étape g) est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage comprenant au moins un, de préférence entre un et cinq, réacteur(s) à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à un, de préférence compris entre un et dix, de manière préférée compris entre deux et cinq, le(s)dit(s) lit(s)

30 comprenant chacun au moins un, et de préférence pas plus de dix, catalyseur(s) d'hydrocraquage. Lorsqu'un réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, c'est-à-dire au moins deux, de préférence entre deux et dix, de manière préférée entre deux et cinq lits catalytiques, lesdits lits catalytiques sont de préférence disposés en série dans ledit réacteur.

L'effluent hydrocraqué peut au moins en partie être recyclé dans l'étape a) d'hydrogénation et/ou dans l'étape b) d'hydrotraitement et/ou dans l'étape c) de séparation. De préférence, il est recyclé dans l'étape c) de séparation.

5 L'étape d'hydrocraquage peut être effectuée en une (étape g) ou deux étapes (étape g) et g')). Lorsqu'elle est effectuée en deux étapes, on effectue une séparation de l'effluent issue de la première étape d'hydrocraquage g) permettant d'obtenir une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C (coupe distillats moyens), laquelle est introduite dans la deuxième étape g') d'hydrocraquage comprenant
10 une deuxième section réactionnelle d'hydrocraquage dédiée, différente à la première section réactionnelle d'hydrocraquage g). Cette configuration est particulièrement adaptée lorsqu'on souhaite produire uniquement une coupe naphta.

La deuxième étape d'hydrocraquage g') est 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
15 d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie du premier effluent hydrocraqué issue de la première étape d'hydrocraquage g) 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,
20 pour obtenir un deuxième effluent hydrocraqué. 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.

La dite deuxième étape d'hydrocraquage est de préférence mise en œuvre dans une section
25 réactionnelle d'hydrocraquage comprenant au moins un, de préférence entre un et cinq, réacteur(s) à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à un, de préférence compris entre un et dix, de manière préférée compris entre deux et cinq, le(s)dit(s) lit(s) comprenant chacun au moins un, et de préférence pas plus de dix, catalyseur(s) d'hydrocraquage.

30 Ces conditions opératoires utilisées dans la ou les étape(s) d'hydrocraquage permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant au moins 80% en volume de composés ayant des points d'ébullition inférieurs ou égale à 175°C, de préférence inférieurs à 160°C et de manière préférée inférieurs à 150°C, supérieures à 15% poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95% poids. Lorsque le procédé est
35 effectué en deux étapes d'hydrocraquage, la conversion par passe dans la deuxième étape

est maintenue modérée afin de maximiser la sélectivité en composés de la coupe naphta (ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C, en particulier entre 80°C et inférieur ou égal à 175°C). La conversion par passe est limitée par l'utilisation d'un taux de recycle élevé sur la boucle de la deuxième étape d'hydrocraquage. Ce taux est défini comme le ratio entre
5 le débit d'alimentation de l'étape g') et le débit de la charge de l'étape a) ou de l'étape b), préférentiellement ce ratio est compris entre 0,2 et 4, de manière préférée entre 0,5 et 2,5.

L'effluent hydrocraqué de la deuxième étape d'hydrocraquage g') peut au moins en partie être recyclé dans l'étape a) d'hydrogénation et/ou dans l'étape b d'hydrotraitement et/ou dans l'étape c) de séparation. De préférence, il est recyclé dans l'étape c) de séparation.

- 10 La ou les étape(s) d'hydrocraquage ne permet(tent) ainsi pas forcément de transformer tous les composés hydrocarbonés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C (coupe distillats moyens) en composés hydrocarbonée ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C (coupe naphta). Après l'étape de fractionnement f), il peut rester donc une proportion plus ou moins importante de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C. Pour
15 augmenter la conversion, au moins une partie de cette coupe non convertie peut être introduite dans une deuxième étape d'hydrocraquage g'). Une autre partie peut être purgée. En fonction des conditions opératoires du procédé, ladite purge peut être comprise entre 0 et 10% poids de la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C par rapport à la charge entrante, et de préférence entre 0,5% et 5% poids.
- 20 Conformément à l'invention, la ou les étape(s) d'hydrocraquage opère(nt) en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage.

- Le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisé(s) dans la ou les étape(s) d'hydrocraquage sont des catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier, de type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydro-déshydrogénante et
25 éventuellement au moins une matrice liante. La fonction acide est apportée par des supports de grande surface (150 à 800 m²/g généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines 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
30 périodique et/ou au moins un métal du groupe VIII.

- De préférence, le ou les catalyseurs d'hydrocraquage comprennent une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine, et de préférence parmi le cobalt et le nickel. De préférence, le(s)dit(s) catalyseurs comprennent également au moins un métal
35 du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange, et

de préférence parmi le molybdène et le tungstène. Des fonctions hydro-déshydrogénantes de type NiMo, NiMoW, NiW sont préférées.

De préférence, la teneur en métal du groupe VIII dans le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 0,5 et 15% poids et de préférence
5 entre 1 et 10% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes 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.

De préférence, la teneur en métal du groupe VIB dans le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 5 et 35% poids, et de préférence
10 entre 10 et 30% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement.

Le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage peuvent également comprendre éventuellement au moins un élément promoteur déposé sur le catalyseur et choisi dans le groupe formé par le
15 phosphore, le bore et le silicium, éventuellement au moins un élément du groupe VIIA (chlore, fluor préférés), éventuellement au moins un élément du groupe VIIB (manganèse préféré), et éventuellement au moins un élément du groupe VB (niobium préféré).

De préférence, le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage comprennent au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée de type oxyde choisie parmi les alumines, les
20 silices, les silice-alumines, les aluminates, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircone, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélange, et de préférence les alumines ou les silice-alumines, seules ou en mélange.

De préférence, la silice-alumine contient plus de 50% poids d'alumine, de préférence plus de 60% poids d'alumine.

25 De préférence, le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage comprennent également éventuellement une zéolithe choisie parmi les zéolithes Y, de préférence parmi les zéolithes USY, seules ou en combinaison, avec d'autres zéolithes parmi les zéolithes beta, ZSM-12, IZM-2, ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, ZSM-48, ZBM-30, seules ou en mélange. De manière préférée la zéolithe est la zéolithe USY seule.

30 Dans le cas où ledit catalyseur comprend une zéolithe, la teneur en zéolithe dans le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 0,1 et 80% poids, de préférence comprise entre 3 et 70% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage de zéolithe par rapport au poids total du catalyseur.

Un catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, d'au moins un métal du groupe VIB et éventuellement d'au moins un métal du groupe VIII non noble, d'au moins un élément promoteur, et de préférence le phosphore, d'au moins une zéolithe Y et d'au moins un liant alumine.

- 5 Un catalyseur encore plus préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du molybdène, du phosphore, d'une zéolithe USY, et éventuellement aussi une zéolithe bêta, et de l'alumine.

Un autre catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du tungstène, de l'alumine et de la silice-alumine.

- 10 Un autre catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du tungstène, d'une zéolithe USY, de l'alumine et de la silice-alumine.

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

- Dans une variante, le catalyseur d'hydrocraquage mis en œuvre dans la deuxième étape d'hydrocraquage comprend une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un
15 métal noble du groupe VIII choisi parmi le palladium et le platine, seul ou en mélange. La teneur en métal noble du groupe VIII est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% poids et de préférence entre 0,05 et 3% poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids d'oxydes (PtO ou PdO) par rapport au poids total du catalyseur.

- Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrocraquage comprend en outre un ou
20 plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Un tel catalyseur est souvent désigné par le terme "catalyseur additivé". 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
25 amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

- La préparation des catalyseurs des étapes d'hydrogénation, d'hydrotraitement et d'hydrocraquage est connue et comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB lorsqu'il est présent, et éventuellement du phosphore et/ou du bore sur le support, suivie d'un séchage, puis éventuellement d'une
30 calcination. Dans le cas de catalyseur additivé, la préparation se fait généralement par simple séchage sans calcination après introduction du composé organique. On entend ici par calcination un traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C. Avant leur utilisation dans une étape du procédé,

les catalyseurs sont généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active. Le catalyseur de l'étape a) peut aussi être un catalyseur utilisé sous sa forme réduite, impliquant ainsi une étape de réduction dans sa préparation.

Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle
5 d'hydrogénation sélective, d'hydrogénation, d'hydrotraitement et d'hydrocraquage peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé issu en particulier de l'étape c) de séparation. De préférence, un flux gazeux supplémentaire comprenant de l'hydrogène est avantageusement introduit en entrée de chaque réacteur, en particulier fonctionnant en série, et/ou en entrée de chaque lit catalytique à partir du second lit catalytique de la section
10 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.

Ledit effluent hydrocarboné ou le(s)dit(s) flux hydrocarboné(s) ainsi obtenu(s) par traitement selon le procédé de l'invention d'une huile de pyrolyse de plastiques, présente(nt) une
15 composition compatible avec les spécifications d'une charge en entrée d'une unité de vapocraquage. En particulier, la composition de l'effluent hydrocarboné ou du(des)dit(s) flux hydrocarboné(s) est de préférence telle que :

- la teneur totale en éléments métalliques est inférieure ou égale à 10,0 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 2,0 ppm poids, préférentiellement inférieure ou égale à 1,0
20 ppm poids et de manière préférée inférieure ou égale à 0,5 ppm poids, avec :
une teneur en élément silicium (Si) inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 1 ppm poids, et de manière préférée inférieure ou égale à 0,6 ppm poids et/ou une teneur en élément fer (Fe) inférieure ou égale à 200 ppb poids,
- la teneur en soufre est inférieure ou égale à 100 ppm poids, de préférence inférieure ou
25 égale à 50 ppm poids, et/ou
- la teneur en azote est inférieure ou égale à 100 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm poids et de manière préférée inférieure ou égale à 5 ppm poids et/ou
- la teneur en asphaltènes est inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, et/ou
- la teneur totale en élément chlore est inférieure ou égale à 10 ppm poids, de manière
30 préférée inférieure à 1,0 ppm poids, et/ou
- une teneur en mercure inférieure ou égale à 5 ppb poids, de manière préférée inférieure à 3 ppb poids, et/ou
- la teneur en composés oléfiniques (mono- et di-oléfines) est inférieure ou égale à 5,0% poids, de préférence inférieure ou égale à 2,0% poids, de manière préférée inférieure ou
35 égale à 0,1% poids.

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

- Le procédé selon l'invention permet donc de traiter les huiles de pyrolyse de plastiques pour
5 obtenir un effluent qui peut être injecté, en tout ou partie, dans une unité de vapocraquage.

Etape (optionnelle) d'adsorption de métaux lourds

Tout effluent gazeux et/ou tout effluent liquide issus d'au moins une des étapes, de séparation c), d) ou e) ou de l'étape f) de fractionnement, peut être soumis à une étape optionnelle d'adsorption de métaux lourds.

- 10 Les effluents gazeux peuvent notamment être l'effluent gazeux issu de l'étape c) et/ou la phase gazeuse contenant l'H₂S issue de l'étape d) et/ou la phase gazeuse contenant du NH₃ issue de l'étape e) et/ou l'effluent gazeux issu de l'étape f) de fractionnement.

Les effluents liquides peuvent notamment être l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) et/ou la première et/ou la deuxième coupe hydrocarbonée issue de l'étape f).

- 15 L'étape optionnelle d'adsorption permet d'éliminer ou de diminuer la quantité d'impuretés métalliques, en particulier la quantité de métaux lourds tels que l'arsenic, le zinc, le plomb, et notamment le mercure, éventuellement présents dans lesdits effluents gazeux et liquides. Les impuretés métalliques, et en particulier les métaux lourds, sont présentes dans la charge. Certaines impuretés, notamment à base de mercure, peuvent être transformées
20 dans une des étapes du procédé selon l'invention. Leur forme transformée est plus facile à piéger. Leur élimination ou diminution peut notamment être nécessaire lorsqu'une partie au moins desdits effluents gazeux et liquides est destinée à être envoyée, soit directement, soit après avoir subi une ou des étapes supplémentaires optionnelles telles que l'étape de fractionnement f), dans une étape ayant des spécifications en impuretés métalliques
25 sévères, telle qu'une étape de vapocraquage.

- Ainsi, une étape optionnelle d'adsorption d'un effluent gazeux et/ou d'un effluent hydrocarboné issu du procédé selon l'invention est avantageusement réalisée en particulier lorsque au moins un de ces effluents ou la charge comprennent respectivement plus de 20 ppb poids, notamment plus de 15 ppb poids d'éléments métalliques de métaux lourds (As,
30 Zn, Pb, Hg, ...), et en particulier lorsque au moins un de ces effluents ou la charge comprennent respectivement plus de 10 ppb poids de mercure, plus particulièrement plus de 15 ppb poids de mercure.

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

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

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

Le support poreux peut être indifféremment choisi parmi les familles des alumines, des silices-alumines, des silices, des zéolithes et/ou des charbons actifs. Avantageusement, le support poreux est à base d'alumine. La surface spécifique du support est généralement comprise entre 150 et 600 m²/g, de manière préférée entre 200 et 400 m²/g, de manière
15 encore plus préférée entre 150 et 320 m²/g. La surface spécifique de l'adsorbant est une surface mesurée par la méthode BET telle que décrite ci-dessus.

La phase active est à base de soufre sous la forme élémentaire, ou sous la forme de sulfure métallique ou d'oxyde métallique, ou encore sous forme métallique sous forme élémentaire. De préférence, la phase active est sous forme de sulfure métallique, notamment un sulfure
20 d'un métal du groupe choisi parmi le cuivre, le molybdène, le tungstène, le fer, le nickel ou le cobalt.

Avantageusement, la phase active de l'adsorbant comprend entre 1 et 70 % poids en soufre par rapport au poids total de l'adsorbant, de préférence entre 2 et 25% et de manière très préférée entre 3 et 20%.

25 Avantageusement, la proportion en poids de métal par rapport au poids total de l'adsorbant est généralement comprise entre 1 et 60%, de préférence entre 2 et 40%, de manière préférée entre 5 et 30%, de manière très préférée entre 5 et 20%.

Le temps de séjour dans la section d'adsorption est généralement compris entre 1 et 180 minutes.

30 Ladite section d'adsorption peut comprendre une ou plusieurs colonnes d'adsorption, Lorsque la section d'adsorption comprend deux colonnes d'adsorption, un mode de fonctionnement peut être un fonctionnement appelé « en swing », selon le terme anglo-saxon consacré, dans lequel l'une des colonnes est en ligne, c'est-à-dire en fonctionnement,

tandis que l'autre colonne est en réserve. Un autre mode de fonctionnement est d'avoir au moins deux colonnes fonctionnant en série en mode permutable.

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

5 Etape h) de vapocraquage (optionnelle)

L'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation, ou au moins l'un des deux flux hydrocarboné(s) liquides issu(s) de l'étape f) optionnelle, peut être en tout ou partie envoyé vers une étape h) de vapocraquage.

De manière avantageuse, le ou les effluent(s) gazeux issu(s) de l'étape c) de séparation et/ou f) de fractionnement et contenant de l'éthane, du propane et du butane, peut (peuvent) en tout ou partie être également envoyé vers l'étape h) de vapocraquage.

Ladite étape h) de vapocraquage est avantageusement réalisée dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C, de préférence entre 750 et 850°C, et à une pression comprise entre 0,05 et 0,3 MPa relatif. Le temps de séjour des composés hydrocarbonés est généralement inférieur ou égale à 1,0 seconde (noté s), de préférence compris entre 0,1 et 0,5 s. Avantageusement, de la vapeur d'eau est introduite en amont de l'étape optionnelle h) de vapocraquage et après l'étape de séparation c) (ou de fractionnement f)). La quantité d'eau introduite, avantageusement sous forme de vapeur d'eau, est avantageusement comprise entre 0,3 et 3,0 kg d'eau par kg de composés hydrocarbonés en entrée de l'étape h). De préférence, l'étape h) optionnelle est réalisée dans plusieurs fours de pyrolyse en parallèle de manière à adapter les conditions opératoires aux différents flux alimentant l'étape h) notamment issus de l'étape f), et aussi à gérer les temps de décokage des tubes. Un four comprend un ou plusieurs tubes disposés en parallèle. Un four peut également désigner un groupe de fours opérant en parallèle. Par exemple, un four peut être dédié au craquage de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C.

Les effluents des différents fours de vapocraquage sont généralement recombinaés avant séparation en vue de constituer un effluent. Il est entendu que l'étape h) 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 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 comprenant de l'huile de pyrolyse. Des colonnes permettent de séparer les différents constituants de la fraction légère de fractionnement afin de récupérer au moins une coupe riche en éthylène (coupe C2) et une coupe riche en propylène (coupe C3) et éventuellement une coupe riche en butènes (coupe C4). Les réacteurs catalytiques permettent notamment de réaliser des hydrogénations des coupes C2, C3 voire C4 et de l'essence de pyrolyse. Les composés saturés, notamment les composés saturés ayant 2 à 4 atomes de carbone sont avantageusement recyclés vers les fours de vapocraquage de manière à accroître les rendements globaux en oléfines.
- 5 Cette étape h) de vapocraquage permet d'obtenir au moins un effluent contenant des oléfines comprenant 2, 3 et/ou 4 atomes de carbone (c'est-à-dire des oléfines en C2, C3 et/ou C4), à des teneurs satisfaisantes, en particulier supérieures ou égales à 30% poids, notamment supérieures ou égales 40% poids, voire supérieures ou égales 50% poids d'oléfinas 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 polyoléfinas.
- 10
- 15

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques comprend, de préférence, l'enchaînement des étapes, et de préférence dans l'ordre donné :

- 20 - b) d'hydrotraitement, c) de séparation/lavage et d) de séparation de l'H₂S avec recyclage du H₂S dans l'étape b), et e) séparation du NH₃
- a) d'hydrogénation, b) d'hydrotraitement, c) de séparation/lavage et d) de séparation de l'H₂S avec recyclage du H₂S dans l'étape a) et/ou b), et e) séparation du NH₃
- a) d'hydrogénation, b) d'hydrotraitement, c) de séparation/lavage et d) de séparation de l'H₂S avec recyclage du H₂S dans l'étape a) et/ou b), e) séparation du NH₃ et f) de fractionnement
- 25 - a) d'hydrogénation, b) d'hydrotraitement, c) de séparation/lavage et d) de séparation de l'H₂S avec recyclage du H₂S dans l'étape a) et/ou b), e) séparation du NH₃ et f) de fractionnement
- 30 et introduction de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C à l'étape g) d'hydrocraquage, l'effluent hydrocraqué étant recycle dans l'étape c).

Tous les modes de réalisation peuvent comprendre et de préférence consistent en plus d'une étape de prétraitement a0).

Tous les modes de réalisation peuvent comprendre et de préférence consistent en plus d'une étape h) de vapocraquage.

Méthodes d'analyse utilisées

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

Tableau 1

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

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

LISTE DES FIGURES

La mention des éléments référencés dans les Figures 1 à 2 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 2. Les différents modes de réalisation présentés
5 peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

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

- une étape a) d'hydrogénation (optionnelle) d'une charge hydrocarbonée 1 issue de la
10 pyrolyse de plastiques en présence d'un gaz riche en hydrogène 2 et éventuellement d'une amine apportée par le flux 3 et éventuellement d'un agent sulfurant par le flux 4 (notamment en début de cycle) ;
- une étape b) hydrotraitement alimentée par l'effluent hydrocarboné 5 issu de l'étape a) d'hydrogénation si présente et par un flux d'un gaz riche en hydrogène 6 ;
- 15 - une étape c) de séparation alimentée par l'effluent 7 issu de l'étape b) d'hydrotraitement et en présence d'une solution aqueuse 10 pour obtenir au moins un effluent gazeux 11, un premier effluent aqueux 12 contenant de l'H₂S, du HCl et de l'NH₃ et un effluent hydrocarboné 13 ;
- une étape d) de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux 12 de
20 préférence par stripage par un flux contenant de la vapeur d'eau 19 permettant d'obtenir une phase gazeuse contenant l'H₂S 20 et un deuxième effluent aqueux 21, ladite phase gazeuse contenant l'H₂S est au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b), de préférence en amont de l'étape a) lorsqu'elle est présente. Ce recyclage de la phase contenant l'H₂S 20 permet de maintenir les catalyseurs des étapes a) et/ou b) sous forme
25 sulfures et ainsi de diminuer l'apport en agent sulfurant 4 ;
- une étape e) de séparation du NH₃ contenu dans le deuxième effluent aqueux 21 de préférence par stripage par un flux contenant de la vapeur d'eau 19 permettant d'obtenir une phase gazeuse contenant du NH₃ 22 et un troisième effluent aqueux 23.

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. Ce schéma comprend une étape c) effectuée en deux étapes, puis une étape f) de fractionnement et une étape g) d'hydrocraquage en plus.

- 5 L'étape a) d'hydrogénation et l'étape b) d'hydrotraitement sont effectuées telles que décrites dans la figure 1. L'étape c) de séparation, effectuée en deux étapes, comprend notamment :
- une étape c1) de séparation de l'effluent hydrotraité 7 effectuée à haute pression et haute température (HHPS) pour obtenir au moins un effluent gazeux 8, et un effluent liquide 9 dont une partie 9a peut être recyclée en amont de l'étape a) ou en amont de l'étape b) (non
- 10 présenté),
- une étape c2) de séparation effectuée à haute pression et basse température (CHPS) et alimentée par l'effluent gazeux 8 et l'autre partie de l'effluent liquide 9b issus de l'étape c1) et une solution aqueuse 10 et permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux 11 comprenant de l'hydrogène, un effluent aqueux 12 contenant des sels dissous et du H_2S et l' NH_3 dissous,
- 15 et un effluent hydrocarboné 13 ;
- L'étape d) de séparation de l' H_2S et l'étape e) de séparation du NH_3 sont effectuées telles que décrites dans la figure 1. Le recyclage de la phase contenant l' H_2S 20 est effectué de la même manière. Elle peut aussi au moins en partie être recyclée dans l'étape g) d'hydrocraquage.
- 20 Optionnellement, on effectue une étape f) de fractionnement de l'effluent hydrocarboné 13 permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux 14, une première coupe hydrocarbonée 15 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à $175^{\circ}C$ (coupe naphta) et une deuxième coupe hydrocarbonée 16 comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à $175^{\circ}C$ (coupe distillats moyens).
- 25 A l'issue de l'étape f), une partie de la première coupe hydrocarbonée 15 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à $175^{\circ}C$ peut être envoyée vers un procédé de vapocraquage (non représentée). Une autre partie de la première coupe hydrocarbonée 15 peut alimenter l'étape a) d'hydrogénation et/ou l'étape b) d'hydrotraitement (recyclage non représenté).
- 30 Dans la figure 2, au moins une partie de la deuxième coupe hydrocarbonée 16 comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à $175^{\circ}C$ issue de l'étape f) alimente une étape g) d'hydrocraquage qui est réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrocraquage et est alimentée en hydrogène 17. L'effluent hydrocraqué 18 peut être recyclé entre les étapes c1) et c2) de séparation ou encore en
- 35 amont de l'étape c) de séparation (non représentée).

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

- 5 Seules les principales étapes, avec les flux principaux, sont représentées sur les Figures 1 et 2, afin de permettre une meilleure compréhension de l'invention. Il est bien entendu que tous les équipements nécessaires au fonctionnement sont présents (ballons, pompes, échangeurs, fours, colonnes, etc.), même si non représentés. Il est également entendu que des flux de gaz riche en hydrogène (appoint ou recycle), comme décrit ci-dessus, peuvent
- 10 être injectés en entrée de chaque réacteur ou lit catalytique ou entre deux réacteurs ou deux lits catalytiques. Des moyens bien connus de l'homme du métier de purification et de recyclage d'hydrogène peuvent être également mis en œuvre.

EXEMPLES

Exemple 1 (conforme à l'invention)

La charge 1 traitée dans le procédé avec un débit de 10000 kg/h (10 T/h) est une huile de pyrolyse de plastiques (c'est-à-dire comprenant 100% poids de ladite huile de pyrolyse de plastiques) présentant les caractéristiques indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2 : caractéristiques de la charge

Description /	Méthodes	Unité	Huile de Pyrolyse
Masse Volumique @ 15°C	ASTM D4052	g/cm ³	0,845
Teneur en Soufre	ISO 20846	ppm poids	170
Teneur en azote	ASTM D4629	ppm poids	2264
Indice d'acide	ASTM D664	mgKOK/g	3,95
Indice de Brome	ASTM D1159	g Br ₂ / 100g	90
Teneur en Di-Oléfines à partir de l'indice d'Anhydride Maléique	Méthode MAV ⁽¹⁾	% poids	36
Teneur en Oxygène élémentaire	ASTM D5622	% poids	1,0
Teneur en Paraffines	UOP990-11	% poids	19
Teneur en Naphthènes	UOP990-11	% poids	7
Teneur en Oléfines	UOP990-11	% poids	31
Teneur en Aromatiques	UOP990-11	% poids	43
Teneur en Halogènes	ASTM D7359	ppm poids	400
Teneur en Asphaltènes	IFP 9313	ppm poids	380
Teneur en métaux	ASTM D5185		
P		ppm poids	46
Fe		ppm poids	3
Si		ppm poids	130
Na		ppm poids	2,5
B		ppm poids	5
As		ppb poids	200
Hg		ppb poids	20
Distillation Simulée	ASTM D2887		
0%		°C	45
10%		°C	94
30%		°C	135
50%		°C	180
70%		°C	250
90%		°C	394
100%		°C	550

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

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

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

Température entrée réacteur	°C	290
Température sortie réacteur	°C	320
Température moyenne (WABT)	°C	305
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	6,7
H ₂ /HC (Couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	300
VVH (débit volumique de charge/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	0,8

- 10 Les conditions indiquées dans le tableau 3 correspondent à des conditions de début de cycle et la température moyenne (WABT) est augmentée de 1°C par mois de manière à compenser la désactivation catalytique.

A l'issue de l'étape a) d'hydrogénation, les taux de conversion (= (concentration initiale - concentration finale) / concentration initiale) observés sont indiqués dans le tableau 4.

- 15 Tableau 4 : conversions des espèces lors de l'étape a) d'hydrogénation

Taux de conversion des dioléfines	%	> 60
Taux de conversion des oléfines	%	> 60
Rétention du silicium	%	> 75

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

Tableau 5 : conditions de l'étape b) d'hydrotraitement

Température moyenne d'hydrotraitement (WABT)	°C	325
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	6,5
H ₂ /HC (Couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	400
VVH (débit volumique de charge/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	0,5

Les conditions indiquées dans le tableau 5 correspondent à des conditions de début de cycle et la température moyenne (WABT) est augmentée de 1°C par mois de manière à compenser la désactivation catalytique.

L'effluent 7 issu de l'étape b) d'hydrotraitement est soumis à une étape c) de séparation : un flux d'eau 10 est injecté dans l'effluent issu de l'étape b) d'hydrotraitement ; le mélange est ensuite traité dans une colonne de lavage des gaz acides et des ballons séparateurs pour obtenir une fraction gaz et un effluent liquide. Les rendements des différentes fractions obtenues après séparation sont indiqués dans le tableau 6 (les rendements correspondent aux rapports des quantités massiques des différents produits obtenus par rapport à la masse de charge en amont de l'étape a), exprimés en pourcentage et notés % m/m).

Tableau 6 : rendements des différents produits obtenus après séparation

15

Fraction gaz (NH ₃ + H ₂ S + H ₂ O + C1-C4)	% m/m	2,42
Fraction liquide	% m/m	99,31

Tout ou partie de la fraction liquide obtenue peut ensuite être valorisée dans une étape de vapocraquage en vue de former des oléfines qui pourront être polymérisées en vue de former des plastiques recyclés.

La charge d'huile de pyrolyse contient très peu de soufre (170 ppm poids). Ce soufre qui se présente sous la forme de molécules soufrés est hydrogéné dans la section réactionnelle et se transforme en H₂S. Cet H₂S, sous la forme de pression partielle d'H₂S (ppH₂S) dans le réacteur, participe au maintien de la phase sulfure des catalyseurs NiMo sur alumine. Néanmoins la ppH₂S obtenue avec cette teneur en soufrés dans la charge (170 ppm poids) est insuffisante pour maintenir les catalyseurs en phase sulfure tout le long du cycle. Il s'ensuit une rapide désactivation de l'activité du catalyseur si rien n'est fait. Il convient donc de rajouter de l'H₂S au système réactionnel afin d'atteindre une ppH₂S suffisante. Cet ajout d'H₂S peut se faire sous la forme d'une injection à l'entrée de l'unité dans la charge d'huile de pyrolyse de di-Méthyle de disulfure (DMDS). Le DMDS se décompose facilement dès le

contact sur le catalyseur en CH_4 et H_2S générant ainsi une ppH_2S suffisante pour maintenir les catalyseurs sous forme sulfure. Cette manière de faire entraîne une forte consommation de DMDS préjudiciable à l'économie du procédé.

- 5 Une autre manière faisant l'objet de l'invention est de récupérer l' H_2S qui est évacué dans l'effluent aqueux à l'aide d'un stripage double de cet effluent aqueux et de ré-injecter cet H_2S à l'entrée de l'unité par dissolution dans la charge d'huile de pyrolyse.

- 10 L'injection de DMDS et/ou le recyclage d' H_2S à l'entrée de l'unité peuvent servir à la fois pour maintenir une ppH_2S suffisante dans le système réactionnel mais également peuvent servir pour neutraliser tout le NH_3 issu de l'hydrogénation des molécules azotées. En effet, l' H_2S réagit avec l' NH_3 pour former des sulfures d'ammonium qui seront quasi intégralement lavés et transférés dans l'effluent aqueux (flux 12) permettant de libérer le flux gazeux en sortie de tête de la colonne de stabilisation de la présence d'ammoniac (flux 11). Ce flux gazeux libéré de la présence d'ammoniac peut donc être envoyé directement au vapocraqueur afin de maximiser la production d'oléfines.

- 15 L'avantage de recycler un flux d' H_2S par rapport à injecter du DMDS que ce soit dans le cadre de maintenir une ppH_2S suffisante ou dans le cas de délivrer un flux gazeux débarrassé de son ammoniac est donc d'économiser la quantité de DMDS tout le long du cycle.

Le tableau 7 montre quatre cas de fonctionnement.

- 20 **Cas 1** : Stripper d'eau acide simple et injection de DMDS uniquement pour maintenir une ppH_2S suffisante pour garder les catalyseurs en phase sulfure

- Cas 2** : Stripper d'eau acide double pour recycler à l'entrée de l'unité un flux majoritaire en H_2S issu de la tête de la première colonne de stripage uniquement pour maintenir une ppH_2S suffisante pour garder les catalyseurs en phase sulfure. Ce cas est conforme avec
25 l'invention.

Cas 3 : Stripper d'eau acide simple et injection de DMDS pour maintenir une ppH_2S suffisante pour garder les catalyseurs en phase sulfure et également afin de neutraliser tout le NH_3 et délivrer un flux de gaz sans NH_3

- 30 **Cas 4** : Stripper d'eau acide double pour recycler à l'entrée de l'unité un flux majoritaire en H_2S issu de la tête de la première colonne de stripage pour maintenir une ppH_2S suffisante pour garder les catalyseurs en phase sulfure et également afin de neutraliser tout le NH_3 et délivrer un flux de gaz sans NH_3 . Ce cas est conforme avec l'invention.

On peut remarquer que l'invention permet d'économiser 19 kg/h de DMDS quand il s'agit de maintenir une ppH_2S minimum pour garder les catalyseurs sous forme sulfure.

On peut remarquer également que l'invention permet un gain encore plus important, à savoir 65 kg/h ($75 - 10 = 65$ kg/h) de DMDS économisé pour délivrer un flux gazeux sans ammoniac.

Tableau 7 : Cas de fonctionnement

5

		Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4
		Stripper d'eau acide simple ppH ₂ S minimum	Stripper d'eau acide double et ppH ₂ S minimum	Stripper d'eau acide simple et flux de gaz sans NH ₃	Stripper d'eau acide double et flux de gaz sans NH ₃
ppH ₂ S en sortie de Réacteur d'HDT	bar a	0,02 (0,002 MPa)	0,02 (0,002 MPa)	0,21 (0,021 MPa)	0,21 (0,021 MPa)
Débit d'injection du DMDS	kg/h	19	0	75	10
Gain DMDS	kg/h	-	19	-	65
Conditions opératoires de la colonne de stabilisation					
Pression haut de colonne	barg	7,1 (0,71 MPa)			
Pression bas de colonne	barg	7,3 (0,73 MPa)			
Température charge entrée	°C	160			
Nombre de plateaux théoriques		10			
Flux Thermique du rebouilleur	Gcal/h	0,55			
Conditions opératoires de la colonne de Stripage d'H ₂ S					
Pression haut de colonne	barg	N/A	9 (0,9 MPa)	N/A	9 (0,9 MPa)
Pression bas de colonne	barg		9,1 (0,91 MPa)		9,1 (0,91 MPa)
Température charge entrée	°C		135		130
Nombre de plateaux théoriques	-		12		12
Débit de vapeur de stripage	kg/h		285		303
Conditions opératoires de la colonne de Stripage d'NH ₃					
Pression haut de colonne	barg	N/A	2,4 (0,24 MPa)	N/A	2,4 (0,24 MPa)
Pression bas de colonne	barg		2,6 (0,26 MPa)		2,6 (0,26 MPa)
Température charge entrée	°C		124		126
Nombre de plateaux théoriques	-		15		15
Débit de vapeur de stripage	kg/h		535		538

Conditions opératoires de la colonne de Stripage Simple (H₂S & NH₃)

Pression haut de colonne	barg	2,4 (0,24 MPa)	N/A	2,4 (0,24 MPa)	N/A
Pression bas de colonne	barg	2,5 (0,25 MPa)		2,5 (0,25 MPa)	
Température charge entrée	°C	94		93	
Nombre de plateaux théoriques	-	15		15	
Débit de vapeur de stripage	kg/h	435		450	
Débit du gaz de tête de la colonne de stabilisation	Kg/h	177	169	179	153
Composition du gaz de tête de la colonne de stabilisation					
H ₂	%mol	29,3	31,7	26,4	33,7
H ₂ S	%mol	NIL	0,2	1,8	2,1
NH ₃	%mol	9,6	9,8	NIL	NIL
H ₂ O	%mol	1,4	1,4	1,4	1,4
C1	%mol	33,8	29,9	46,7	35,6
C2	%mol	6,9	7,3	6,8	7,9
C3	%mol	3,9	4,0	3,7	4,4
C4	%mol	10,7	11,1	10,1	11,9
C5+	%mol	4,5	4,4	3,1	3,1
Débit du gaz riche en H ₂ S de tête de colonne de stripage d'H ₂ S	kg/h	N/A	14	N/A	44
Composition du gaz riche en H ₂ S de tête de colonne de stripage d'H ₂ S					
H ₂ S	%mol	N/A	92,2	N/A	92,2
NH ₃	%mol		0,05		0,07
H ₂ O	%mol		7,74		7,72
Débit du gaz acide de tête de la colonne de stripage de l'eau acide	kg/h	40	22	103	44
Composition du gaz acide de tête de la colonne de stripage de NH ₃ (ou de stripage simple)					
H ₂ S	%mol	24,5	2,7	32,7	3,0
NH ₃	%mol	44,3	66,1	35,7	65,7
H ₂ O	%mol	31,2	31,3	31,6	31,2
Débit d'eau Strippée	kg/h	2 553	2 996	2 551	3 031
Composition de l'eau strippée					
H ₂ O	% poids	99,9	99,9	99,9	99,9
NH ₃	ppm poids	< 30	< 30	< 30	< 30
H ₂ S	ppm poids	< 5	< 5	< 5	< 5
Hydrocarbure	ppm poids	Traces	Traces	Traces	Traces

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, comprenant :
- a) optionnellement une étape d'hydrogénation mise en œuvre dans une section réactionnelle
- 5 d'hydrogénation, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrogénation, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrogénation étant mise en œuvre à une température moyenne entre 140 et 400°C, une
- 10 pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrogéné,
- b) une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par la charge ou ledit effluent
- 15 hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 430°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrotraité,
- c) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité issu de l'étape b) et
- 20 éventuellement par l'effluent hydrocraqué issu de l'étape g) et une solution aqueuse pour obtenir au moins un effluent gazeux, un premier effluent aqueux et un effluent hydrocarboné,
- d) une étape de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux pour obtenir une phase gazeuse contenant l'H₂S et un deuxième effluent aqueux, ladite phase gazeuse contenant l'H₂S étant optionnellement au moins en partie recyclée en amont de l'étape a)
- 25 et/ou l'étape b) et/ou l'étape g),
- e) une étape de séparation du NH₃ contenu dans le deuxième effluent aqueux pour obtenir une phase gazeuse contenant du NH₃ et un troisième effluent aqueux, ladite phase gazeuse contenant du NH₃ étant optionnellement au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou l'étape g),
- 30 f) optionnellement une étape de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir au moins un effluent gazeux et au moins une première coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C et une deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C,

- g) optionnellement 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
- 5 par au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape c) et/ou par au moins une partie de la deuxième coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C issue de l'étape f) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une
- 10 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 premier effluent hydrocraqué.
2. Procédé selon la revendication précédente dans lequel ladite phase gazeuse contenant l'H₂S issue de l'étape d) est au moins en partie recyclée en amont de l'étape a) et/ou l'étape b) et/ou l'étape g).
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant l'étape d'hydrogénation a).
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant l'étape de fractionnement f).
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant l'étape d'hydrocraquage
- 20 g).
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d) de séparation de l'H₂S contenu dans le premier effluent aqueux est effectuée par stripage dudit effluent par un flux contenant de la vapeur d'eau à une pression comprise entre 0,5 et 1 MPa et une température comprise entre 80 et 150°C.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape e) de séparation de l'NH₃ contenu dans le deuxième effluent aqueux est effectuée par stripage dudit effluent par un flux contenant de la vapeur d'eau à une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et une température comprise entre 80 et 150°C.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape c) de séparation
- 30 comprend les étapes suivantes :
- c1) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité issu de l'étape b), ladite étape étant opérée à une température comprise entre 200 et 450°C et à une pression sensiblement identique à la pression de l'étape b) pour obtenir au moins un effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie est éventuellement recyclée en amont de l'étape a)
- 35 et/ou de l'étape b),

- c2) une étape de séparation, alimentée par l'effluent gazeux issu de l'étape c1) et une autre partie de l'effluent liquide issu de l'étape c1) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température comprise entre 20 et inférieure à 200°C, et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un effluent gazeux, un premier effluent aqueux et un effluent hydrocarboné,
- 5
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins une étape a0) de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques, éventuellement en mélange avec l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre en amont de l'étape a) et/ou en amont de l'étape b) et
- 10
- comprend une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation 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 d'adsorption et/ou une étape d'hydrogénation sélective.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation, ou au moins l'une des deux coupes hydrocarbonée(s)
- 15
- liquides issue(s) de l'étape f), est en tout ou partie envoyé vers une étape h) de vapocraquage 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.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite phase gazeuse contenant NH₃ issue de l'étape e) est au moins en partie recyclée en amont de l'étape a)
- 20
- et/ou l'étape b) et/ou l'étape g).
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un flux contenant un composé azoté et/ou un composé soufré est injecté en amont de l'étape a) et/ou en amont de l'étape b).
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur
- 25
- d'hydrogénation 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.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur
- 30
- d'hydrotraitement comprend un support choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel comprend en outre une deuxième étape d'hydrocraquage g') mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins réacteur à un lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur
- 5 d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie du premier effluent hydrocraqué issue de la première étape d'hydrocraquage g) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température 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,
- 10 ¹, pour obtenir un deuxième effluent hydrocraqué.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit catalyseur d'hydrocraquage comprend un support choisi parmi les alumines halogénées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIB choisi
- 15 parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange, et/ou au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine.
17. Produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 16.
18. Produit selon la revendication 17, lequel comporte par rapport au poids total du produit :
- 20 - une teneur totale en éléments métalliques inférieure ou égale à 10,0 ppm poids,
- dont une teneur en élément fer inférieure ou égale à 200 ppb poids, et/ou
- une teneur en élément silicium inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, et/ou
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 100 ppm poids, et/ou
- une teneur en azote inférieure ou égale à 100 ppm poids, et/ou
- 25 - une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids, et/ou
- une teneur en mercure inférieure ou égale à 5 ppb poids.