

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 152 811

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

23 09631

51 Int Cl⁸ : C 10 G 69/08 (2023.01), C 10 G 45/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.09.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.03.25 Bulletin 25/11.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public — FR et REPSOL S.A. Société anonyme — ES.

72 Inventeur(s) : WEISS Wilfried, DECOTTIGNIES
Dominique, SOUCHON Vincent, JOFFRE Denis, MAL-
DONADO Floriane, BONNARDOT Jerome et MAR-
TÍNEZ – ALMENDROS FERNÁNDEZ David.

73 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public, REPSOL S.A. Société anonyme.

74 Mandataire(s) : IFP Energies nouvelles.

54 PROCÉDE DE TRAITEMENT D'UNE HUILE DE PYROLYSE DE PNEUS.

57 La présente invention concerne un procédé de traite-
ment d'une charge comprenant au moins 5 % poids d'une
huile de pyrolyse de pneus par rapport au poids total de la
charge, ladite huile de pyrolyse de pneus ayant une teneur
en soufre comprise entre 2000 et 10000 ppm poids par rap-
port au poids total de l'huile, comprenant :

- a) une étape d'hydrogénation sélective optionnelle,
- b) une étape d'hydrogénation en présence d'hydrogène
et d'un catalyseur pour obtenir un effluent hydrogéné,
- c) une étape d'hydrotraitement dudit effluent hydrogéné
en présence d'hydrogène et d'un catalyseur pour obtenir un
effluent hydrotraité,
- d) une étape de séparation, effectuée entre les étapes b)
et c) et/ou après l'étape c), ladite étape étant alimentée par
l'effluent hydrogéné issue de l'étape b) et/ou par l'effluent
hydrotraité issu de l'étape c), et une solution aqueuse, pour
obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et
un effluent hydrocarboné.

FR 3 152 811 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE HUILE DE PYROLYSE DE PNEUS

Domaine technique

[0001] La présente invention s'inscrit dans le domaine du recyclage de pneus. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse dont au moins 5 % poids de l'huile de pyrolyse est issue de pneus. Les huiles de pyrolyse de pneus contiennent généralement une teneur en soufre importante. Le procédé permet d'éliminer au moins en partie des impuretés que ladite charge peut contenir en quantités relativement importantes tout en diminuant par l'utilisation d'une huile de pyrolyse fortement chargée en composés soufrés, la consommation d'agent sulfurant à ajouter afin de maintenir les catalyseurs sous forme sulfures dans les étapes catalytiques du procédé.

Technique antérieure

[0002] Les plastiques issus des filières de collecte et de tri ou les pneus recyclés ou encore les combustibles solides de récupération (CSR) peuvent subir une étape de pyrolyse afin de les valoriser. La pyrolyse consiste à chauffer avec ou sans catalyseur une charge contenant du plastique et/ou des pneus recyclés et/ou encore les CSR en l'absence d'oxygène, conduisant à la formation de trois produits principaux : une phase hydrocarbure liquide à température ambiante aussi appelée huile de pyrolyse, une phase gaz légère aussi appelée gaz de pyrolyse et un résidu solide aussi appelé char selon la terminologie anglo-saxonne.

[0003] La phase hydrocarbure liquide, l'huile de pyrolyse, peut être valorisée dans une unité de stockage de carburants essence, kérosène ou gazole.

[0004] Une autre voie de valorisation des huiles de pyrolyse est l'utilisation de ces huiles de pyrolyse en tant que charge d'une unité de vapocraquage afin de (re)créer des oléfines, ces dernières étant des monomères constitutifs de certains polymères.

[0005] Cependant, les huiles de pyrolyse ont des impuretés à des teneurs souvent élevées et incompatibles avec un stockage direct dans une unité de stockage de carburants ou avec les unités de vapocraquage ou les unités situées en aval des unités de vapocraquage, notamment les procédés de polymérisation et les procédés d'hydrogénation sélective. Ces impuretés peuvent générer des problèmes d'opérabilité et notamment des problèmes de corrosion (notamment dus à la présence de chlore), de cokage ou de désactivation catalytique, ou encore des problèmes d'incompatibilité dans les usages des polymères cibles. La présence de dioléfines peut également conduire à des problèmes d'instabilité de l'huile de pyrolyse se caractérisant par la formation de

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

[0006] Une voie pour éliminer ces impuretés contenues dans les huiles de pyrolyse est d'effectuer un hydrotraitement (HDT) en présence de catalyseurs. De tels procédés sont par exemples décrits dans WO2018/055555, WO2021/165178 ou encore WO2022/144235.

[0007] La demande WO2022/144235 décrit un procédé de traitement d'une huile 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 :

[0008] 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 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) ;

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.

[0009] Une voie pour éliminer les impuretés contenues dans les huiles de pyrolyse est ainsi d'effectuer un hydrotraitement en présence de catalyseurs qui sont actifs sous forme sulfures.

[0010] 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 charges ex-plastiques ne contiennent pas suffisamment de soufre, un agent sulfurant est généralement, voire obligatoirement, rajouté 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.

[0011] Les teneurs en composés soufrés, oxygénés et/ou azotés dépendent souvent de l'origine de l'huile de pyrolyse. Ainsi, les huiles de pyrolyse de pneus contiennent généralement plus d'hétéroéléments que les huiles de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR, notamment des composés soufrés.

[0012] Le procédé selon l'invention tire notamment profit de la quantité importante d'impuretés soufrées contenue dans une huile de pyrolyse de pneus en utilisant les impuretés soufrées comme agent sulfurant afin de maintenir les catalyseurs sous forme sulfures dans les étapes catalytiques du procédé. Le fait d'utiliser une huile de pyrolyse de pneus permet ainsi une forte minimisation de la consommation d'agent sulfurant classiquement à ajouter, généralement de type DMDS.

Résumé de l'invention

[0013] Plus précisément, l'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant au moins 5 % poids d'une huile de pyrolyse de pneus par rapport au poids total de la charge, ladite huile de pyrolyse de pneus ayant une teneur en soufre comprise entre 2000 et 15000 ppm poids par rapport au poids total de l'huile de pyrolyse de pneus, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

[0014] a) optionnellement une étape d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle 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 sélective, ladite section réactionnelle d'hydrogénation sélective étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température moyenne entre 100 et 280°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrogéné sélectivement ;

[0015] b) 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 ou ledit effluent hydrogéné sélectivement issu de l'étape a) 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,

[0016] c) une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ledit effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou au moins par l'effluent hydrogéné issu de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape

c), et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 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,

[0017] d) une étape de séparation, effectuée entre les étapes b) et c) et/ou après l'étape c), ladite étape étant alimentée par l'effluent hydrogéné issue de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée dans une section de séparation, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

[0018] La présente invention porte donc sur un procédé permettant de purifier une huile issue de la pyrolyse de pneus, éventuellement complétée avec de l'huile de pyrolyse issue de plastiques et/ou des CSR, 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 l'unité de stockage carburant ou encore en la rendant compatible à un traitement dans une unité de vapocraquage tout en pouvant réduire considérablement la consommation de l'agent sulfurant.

[0019] Un autre avantage de l'invention est de prévenir des risques de bouchage et/ou de corrosion de l'unité de traitement, dans laquelle le procédé de l'invention est mis en œuvre, les risques étant exacerbés par la présence, souvent en quantités importantes, de dioléfines, de métaux et de composés halogénés dans une huile de pyrolyse. Ces risques de bouchage et/ou de corrosion sont notamment diminués par une étape de séparation impliquant un lavage par une solution aqueuse. Cette étape de lavage/séparation permet en particulier d'éliminer les sels de chlorure d'ammonium, qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par l'hydrogénation des composés chlorés sous forme HCl notamment lors de l'étape d'hydrogénation puis dissolution dans l'eau, et les ions ammonium, générés par l'hydrogénation des composés azotés sous forme de NH₃ lors de l'étape d'hydrotraitement et/ou apportés par injection d'une amine lorsque la teneur en composés chlorés est élevée, puis dissolution dans l'eau. La teneur élevée de composés azotés dans une huile de pyrolyse de pneus permet de baisser, voire éliminer la nécessité d'ajouter un composé azoté ce qui présente un autre avantage de l'invention.

[0020] Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir un effluent hydrocarboné issu d'une huile de pyrolyse de pneus débarrassé au moins en partie des impuretés de l'huile de pyrolyse de pneus 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.

- [0021] Selon une variante, la charge comprend une huile de pyrolyse de plastiques et/ou des combustibles solides de récupération.
- [0022] Selon une variante, la charge est constituée d'une huile de pyrolyse de pneus et d'huile(s) de pyrolyse de plastiques et/ou de des combustibles solides de récupération.
- [0023] Selon une variante, la charge comprend une huile de pyrolyse de pneus dans une teneur comprise entre 5 et 99 % poids et une huile de pyrolyse de plastiques et/ou CSR dans une teneur comprise entre 1 et 95 % poids par rapport au poids total de la charge.
- [0024] Selon une variante, l'étape d) de séparation comprend les étapes suivantes :
- d1) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrogéné issu de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), ladite étape étant opérée à une température supérieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium et à une pression sensiblement identique à la pression de l'étape b) pour obtenir au moins un premier effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie est éventuellement recyclée, en tant qu'effluent recyclé, en amont de l'étape b),
- [0025] d2) une étape de séparation, alimentée par le premier effluent gazeux et éventuellement au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape d1), et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température inférieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un deuxième effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.
- [0026] Selon une variante, l'étape d1) est opérée à une température comprise entre 200 et 450°C et l'étape d2) est opérée à une température supérieure ou égale à 20°C et inférieure à 200°C.
- [0027] Selon une variante, ledit procédé comprend au moins une étape de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse de pneus, 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 d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape de stripage gazeux.
- [0028] Selon une variante, ledit procédé comprend une étape e) de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou de tout ou partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), pour obtenir au moins un flux gazeux, une coupe naphta et au moins une coupe distillats moyens.
- [0029] Selon une variante, ledit procédé comprend une étape f) d'hydrocraquage mise en

œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou par au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou encore par au moins une partie de la coupe distillats moyens issue de l'étape e) de fractionnement et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 450°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹ pour obtenir un premier effluent hydrocraqué.

- [0030] Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrogénation de l'étape b) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant soit au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB, soit au moins un élément du groupe VIII.
- [0031] Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrotraitement de l'étape c) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.
- [0032] Selon une variante, au moins une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c) et/ou encore au moins l'une des coupes issue(s) de l'étape e) de fractionnement est envoyée vers une étape g) 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.
- [0033] Selon une variante, le procédé comprend l'étape a) d'hydrogénation sélective.
- [0034] Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrogénation sélective de l'étape a) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.
- [0035] La présente invention concerne également le produit obtenu par le procédé selon l'invention.
- [0036] Selon une 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
- 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.

[0037] Selon une variante, le produit comporte une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 1 et 70 % poids.

[0038] 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.

[0039] Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments qui ne seraient pas mentionnés. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ».

[0040] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètre pour une étape donnée tels que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisés seul ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température préférées.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII (ou VIIIB) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

[0044] La teneur en métaux est mesurée par fluorescence X.

DESCRIPTION DETAILLEE

La charge

[0045] Selon l'invention, la charge comprend au moins 5 % poids d'une huile de pyrolyse de pneus ayant une teneur en soufre comprise entre 2000 et 15000 ppm poids par rapport au poids total de l'huile de pyrolyse de pneus.

- [0046] La charge peut également comprendre toute autre huile de pyrolyse, notamment une huile de pyrolyse de plastique et/ou des combustibles solides de récupération (CSR).
- [0047] De plus, la charge peut éventuellement être complétée avec une charge pétrolière conventionnelle et/ou une charge issue de la conversion de la biomasse.
- [0048] Dans la suite du texte, on entend par « huile de pyrolyse » une huile issue de la pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR, sauf indication contraire. Lorsque la provenance de l'huile de pyrolyse est importante, son origine est ajoutée (par exemple huile de pyrolyse *de pneus*).
- [0049] Les pneus sont principalement constitués de gommages pour leur propriété élastique (mélange d'élastomères de type caoutchoucs naturels et synthétiques réticulés, additionnés d'adjuvants du type silice, résine, soufre, oxyde de zinc, noir de carbone, etc.) et de fibres textiles et métalliques pour leur propriété de renfort.
- [0050] Quant aux déchets plastiques, ils sont généralement des mélanges de plusieurs polymères. Ils peuvent comprendre seul ou en mélange du polyéthylène (basse et/ou haute densité), du polypropylène, du polyéthylène téréphtalate, du polychlorure de vinyle et du polystyrène. De plus, en fonction des usages, les plastiques peuvent contenir, en plus des polymères, d'autres composés, comme des plastifiants, des pigments, des colorants ou encore des résidus de catalyseurs de polymérisation. Les déchets plastiques peuvent en outre contenir, de manière minoritaire, de la biomasse provenant par exemple des ordures ménagères.
- [0051] Les combustibles solides de récupération (CSR), aussi appelés « refuse derived fuel » (RDF), ou encore « solid recovered fuels » (SRF) selon la terminologie anglo-saxonne, sont des déchets non dangereux solides préparés en vue d'une valorisation énergétique, qu'ils proviennent de déchets ménagers et assimilés, de déchets d'activités économiques ou de déchets de construction démolition. Les CSR sont généralement un mélange de n'importe quel déchet combustible tel que des pneus usés, des sous-produits alimentaires (graisses, farines animales, etc.), des déchets de viscose et de bois, des fractions légères issues de déchiqueteuses (par exemple de véhicules usagés, d'équipements électriques et électroniques (DEEE), des déchets ménagers et commerciaux, des résidus du recyclage de divers types de déchets, dont de certains déchets municipaux, les déchets plastiques, textiles, bois entre autres. Les CSR contiennent en général des déchets plastiques.
- [0052] L'huile de pyrolyse comprise dans la charge, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, est issue d'une étape de pyrolyse d'une charge contenant des pneus, du ou des plastique(s) et/ou des CSR dans une unité de pyrolyse.
- [0053] L'étape de pyrolyse peut être effectuée par un traitement de pyrolyse thermique, catalytique ou encore être préparée par hydroyrolyse (pyrolyse en présence d'un catalyseur et d'hydrogène).

- [0054] L'étape de pyrolyse est généralement effectuée à une température comprise entre 250°C et 750°C. L'étape de pyrolyse peut être opérée dans des conditions plus ou moins sévères.
- [0055] L'étape de pyrolyse à faible sévérité est effectuée à une température comprise entre 250°C et 450°C, de préférence comprise entre 275°C et 425°C, et de manière particulièrement préférée comprise entre 300°C et 400°C. L'étape de pyrolyse à faible sévérité produit des huiles de pyrolyse riches en mono- et dioléfines ainsi qu'une quantité significative d'aromatiques, et qui peuvent inclure des composés chlorés.
- [0056] L'étape de pyrolyse à haute sévérité est effectuée à une température comprise entre 450°C et 750°C, de préférence comprise entre 500°C et 700°C, et de manière particulièrement préférée comprise entre 550°C et 650°C. L'étape de pyrolyse à haute sévérité produit des huiles de pyrolyse riches en aromatiques, et qui peuvent inclure des composés chlorés.
- [0057] L'unité de pyrolyse peut comprendre un ou plusieurs réacteurs configurés pour convertir la charge en produits en phase gazeuse et en phase liquide (par exemple simultanément). Le ou les réacteurs peuvent contenir un ou plusieurs lits de matériaux inertes ou de catalyseurs de pyrolyse comprenant du sable, de la zéolite ou des combinaisons de ceux-ci. Généralement, le catalyseur de pyrolyse est capable de transférer de la chaleur aux composants soumis au processus de pyrolyse dans l'unité de pyrolyse.
- [0058] L'unité de pyrolyse peut comprendre un ou plusieurs équipements, par exemple une ou plusieurs extrudeuses chauffées, un four rotatif chauffé, des réacteurs de type réservoir chauffés, des récipients chauffés vides, des surfaces chauffées fermées où la charge coule le long de la paroi, des récipients entourés de fours ou de fours ou d'autres équipements offrant une surface chauffée.
- [0059] Dans un ou plusieurs modes de réalisation de l'unité de pyrolyse, un gaz de purge est utilisé dans tout ou partie du ou des étages de pyrolyse pour améliorer le craquage des plastiques et/ou des pneus et/ou des CSR, produire des produits de valeur, fournir une alimentation pour le vapocraquage, ou des combinaisons de ceux-ci. Le gaz de purge peut comprendre de l'hydrogène (H_2), de l'azote (N_2), de la vapeur, des gaz produits ou des combinaisons de ceux-ci.
- [0060] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, a généralement une gamme de points d'ébullition comprise entre 40°C et 1000°C, de préférence comprise entre 45 et 650°C. L'huile de pyrolyse de pneus a généralement une gamme de points d'ébullition comprise entre 100°C et 1000°C, de préférence comprise entre 150°C et 650°C. L'huile de pyrolyse de plastiques, généralement plus légère, a généralement une gamme de points d'ébullition comprise entre 40°C et 700°C, de préférence comprise entre 45°C et 550°C.

- [0061] On peut également utiliser qu'une partie de l'huile de pyrolyse obtenue par la pyrolyse, par exemple une huile de pyrolyse qui a été étêtée et/ou équeutée au préalable par une étape de préfractionnement.
- [0062] La densité de l'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, a généralement une densité, mesurée à 15°C selon la méthode ASTM D4052, comprise entre 0,75 et 1,05 g/cm³, de préférence comprise entre 0,75 et 0,95 g/cm³. La densité de l'huile de pyrolyse de pneus, mesurée à 15°C selon la méthode ASTM D4052, est généralement comprise entre 0,75 g/cm³ et 1,05 g/cm³, de préférence comprise entre 0,80 g/cm³ et 0,98 g/cm³. La densité de l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR, mesurée à 15°C selon la méthode ASTM D4052, est généralement moins élevée et est généralement comprise entre 0,75 et 0,99 g/cm³, de préférence comprise entre 0,75 et 0,95 g/cm³.
- [0063] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, est avantageusement sous forme liquide à température ambiante et comprend en particulier un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines (n- et i-paraffines), des oléfines (mono- et/ou dioléfines), des naphthènes et des aromatiques. En particulier, selon l'origine de la charge traitée par l'unité de pyrolyse, l'huile de pyrolyse peut comprendre jusqu'à 70% poids en paraffines, jusqu'à 90 % poids en naphthènes, jusqu'à 90 % poids en oléfines et jusqu'à 90 % poids en aromatiques, étant entendu que la somme des paraffines, des naphthènes, des oléfines et des aromatiques est égale à 100 % poids des composées hydrocarbonés.
- [0064] L'huile de pyrolyse de pneus contient généralement une teneur importante en composés aromatiques, par exemple une teneur en composés aromatiques supérieure à 30% pds, de préférence supérieure à 40 % pds, et de manière particulièrement préférée supérieure à 50 % pds par rapport au poids de l'huile de pyrolyse de pneus.
- [0065] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, peut comprendre des dioléfines. La teneur en dioléfines est communément déterminée indirectement comme l'indice d'anhydride maléique (ou MAV pour Maleic Anhydrid Value selon la terminologie anglo-saxonne). La méthode est basée sur la réaction d'addition de Diels-Alder entre les dioléfines conjuguées et l'anhydride maléique. La méthode de détermination de la MAV est décrite dans C. López-García et al., Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 1, pp. 57-68. La MAV est exprimée en mg d'anhydride maléique ayant réagi avec 1 g d'échantillon (mg/g). La MAV varie de préférence entre 5 et 100 mg/g dans les huiles de pyrolyse.
- [0066] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, peut contenir une partie des composés d'origine biologique, comme par exemple une huile

de pyrolyse de pneus qui est produite à partir des élastomères de type caoutchoucs naturels, ou une huile de pyrolyse de plastiques et/ou CSR produite(s) à partir de déchets plastiques et/ou CSR pouvant contenir, de manière minoritaire, de la biomasse provenant par exemple des ordures ménagères. La teneur de carbone biologique (selon la méthode analytique de radiocarbone d'isotope C^{14} selon ASTM D6866) peut être comprise entre 0 et 70 % poids, de préférence comprise entre 0,1 et 60 % poids par rapport au poids total de l'huile de pyrolyse. Dans le cas d'une huile de pyrolyse de pneus, celle-ci peut comprendre une teneur de carbone biologique (selon la méthode analytique de radiocarbone d'isotope C^{14} selon ASTM D6866) comprise entre 20-70 % poids, de préférence comprise entre 30 et 60 % poids par rapport au poids total de l'huile de pyrolyse. Cela permet d'incorporer une composition biologique dans les produits du procédé selon l'invention.

- [0067] Les teneurs en impuretés dans les huiles de pyrolyse dépendent souvent de l'origine de l'huile. Ainsi, les huiles de pyrolyse de pneus contiennent généralement plus d'hétéroéléments que les huiles de pyrolyse de plastiques et/ou CSR, notamment des composés soufrés, mais aussi des composés azotés, oxygénés et halogénés (chlorés notamment). Ils contiennent également plus de métaux (silicium notamment) en générale.
- [0068] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, 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 à des teneurs élevées, par exemple jusqu'à 500 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids, et même 5000 ppm poids, d'éléments halogène (notamment du chlore mais aussi du brome, du fluor ou de l'iode) apportés par des composés halogénés, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 700 ppm poids ou encore entre 1 et 500 ppm poids d'éléments halogène. L'huile de pyrolyse peut contenir jusqu'à 500 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids et même 5000 ppm poids d'élément chlore apportés par des composés chlorés, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 700 ppm poids ou encore entre 1 et 500 ppm poids d'élément chlore. L'huile de pyrolyse peut contenir jusqu'à 50 ppm poids ou encore 100 ppm poids d'élément brome apportés par des composés bromés, et généralement entre 1 et 100 ppm poids ou entre 1 et 50 ppm poids d'élément brome.
- [0069] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, peut comprendre jusqu'à 200 ppm poids, voire 1500 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques, et généralement entre 1 et 1500 ppm poids ou entre 1 et 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 nature métallique, appelés métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques. De manière particulière, les métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques comprennent du silicium, du fer ou ces deux éléments. L'huile de pyrolyse peut notamment comprendre jusqu'à 200 ppm poids ou encore 1000 ppm poids de silicium, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 500 ppm poids ou encore entre 1 et 200 ppm poids de silicium. L'huile de pyrolyse peut notamment comprendre jusqu'à 50 ppm poids ou encore 100 ppm poids de fer, et généralement entre 1 et 100 ppm poids ou entre 1 et 50 ppm poids de fer. L'huile de pyrolyse peut également comprendre du phosphore, du sodium, du calcium, du potassium et du magnésium.

- [0070] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, peut également comprendre d'autres impuretés comme des hétéroéléments apportés notamment par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés, à des teneurs généralement inférieures à 40000 ppm poids d'hétéroéléments et de préférence inférieures à 15500 ppm poids d'hétéroéléments, et généralement entre 1 et 40000 ppm poids ou entre 1 et 15500 ppm poids d'hétéroéléments.
- [0071] Les composés oxygénés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 15000 ppm poids et de préférence inférieure à 10000 ppm poids, et généralement entre 1 et 15000 ppm poids ou entre 1 et 10000 ppm poids d'oxygène.
- [0072] Les composés azotés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 10000 ppm poids et de préférence inférieure à 8000 ppm poids, et généralement entre 1 et 10000 ppm poids ou entre 1 et 8000 ppm poids d'azote. Les huiles de pyrolyse de pneus sont généralement plus chargées en composés azotés que les huiles de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR. Les composés azotés présents dans une huile de pyrolyse de pneus sont généralement présents dans une teneur inférieure à 10000 ppm poids et de préférence inférieure à 8000 ppm poids, et généralement entre 2000 et 10000 ppm poids ou entre 2500 et 8000 ppm poids de composés azotés.
- [0073] Les composés azotés présents dans une huile de pyrolyse de plastiques sont généralement présents dans une teneur inférieure à 5000 ppm poids et de préférence inférieure à 2500 ppm poids, et généralement entre 5 et 5000 ppm poids ou entre 10 et 2500 ppm poids de composés azotés.
- [0074] La teneur en soufre est très différente selon l'origine de l'huile de pyrolyse.
- [0075] Les composés soufrés présents dans une huile de pyrolyse de pneus sont généralement présents dans une teneur inférieure à 15000 ppm poids et de préférence inférieure à 10000 ppm poids, et généralement entre 2000 et 15000 ppm poids ou entre 2500 et 12000 ppm poids de composés soufrés, de préférence entre 3000 et 11000 ppm de poids de composés soufrés.
- [0076] Les composés soufrés présents dans une huile de pyrolyse de plastiques sont géné-

ralement présents dans une teneur inférieure à 2000 ppm poids et de préférence inférieure à 500 ppm poids, et généralement entre 5 et 2000 ppm poids ou entre 10 et 500 ppm poids de composés soufrés.

- [0077] L'huile de pyrolyse, qu'elle soit issue de pneus, de plastiques et/ou de CSR, 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 500 ppb poids de mercure ou d'arsenic, et généralement entre 1 et 300 ppb poids ou entre 1 et 200 ppb poids de métaux lourds.
- [0078] La charge du procédé selon l'invention comprend au moins 5 % poids d'une huile de pyrolyse de pneus par rapport au poids total de la charge. Ladite charge peut être constituée uniquement d'huile(s) de pyrolyse de pneus.
- [0079] La charge peut également comprendre en plus des au moins 5 % poids d'huile de pyrolyse de pneus, toute autre huile de pyrolyse, notamment une huile de pyrolyse de plastique et/ou des combustibles solides de récupération (CSR), et ceci dans n'importe quelle proportion.
- [0080] Ladite charge peut être constituée uniquement d'huile(s) de pyrolyse de pneus et d'huile(s) de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR. Dans ce cas, la charge comprend une huile de pyrolyse de pneus dans une teneur comprise entre 5 et 99 % poids, de manière préférée entre 5 à 80 % poids, et de manière particulièrement préférée entre 5 et 50 % poids, et une huile de pyrolyse de plastiques et/ou CSR dans une teneur comprise entre 1 et 95 % poids par rapport au poids total de la charge, de manière préférée entre 20 et 95 % poids, et de manière particulièrement préférée entre 50 et 95 % poids.
- [0081] Ladite charge peut comprendre au moins 50% poids, de manière préférée entre 70 et 100% poids, d'huile de pyrolyse, dont au moins 5 % poids d'huile de pyrolyse de pneus, par rapport au poids total de la charge, c'est-à-dire de préférence entre 50 et 100% poids, de manière préférée entre 70% et 100% poids de d'huile de pyrolyse dont au moins 5 % poids d'huile de pyrolyse de pneus.
- [0082] La charge du procédé selon l'invention peut en outre comprendre, à une faible teneur, typiquement entre 1% et 50% poids de la charge, voire entre 1% et 30% ou entre 1 et 10% poids, en plus de l'huile de pyrolyse de pneus et éventuellement l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR, une charge pétrolière conventionnelle ou une charge issue de la conversion de la biomasse qui est alors co-traitée avec l'huile de pyrolyse de la charge.
- [0083] La charge pétrolière conventionnelle peut avantageusement être une coupe ou un mélange de coupes de type naphta, gazole ou gazole sous vide.
- [0084] La charge issue de la conversion de la biomasse peut avantageusement être choisie parmi les huiles végétales, les huiles d'algues ou algales, les huiles de poissons, les

huiles alimentaires usagées, et les graisses d'origine végétale ou animale ; ou des mélanges de telles charges. Lesdites huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux choisis parmi le colza, le tournesol, le soja, le palmier, l'olive, la noix de coco, le coprah, le ricin, le coton, les huiles d'arachides, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation, cette liste n'étant pas limitative. Lesdites graisses animales sont avantageusement choisies parmi le lard et les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration. Les huiles de fritures, les huiles animales variées comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux peuvent également être utilisées. La charge issue de la conversion de la biomasse peut également avantageusement être choisie parmi les esters méthyliques d'acides gras d'origine végétale et/ou animale ou encore des esters méthyliques d'acides gras de huiles végétales alimentaires usagées.

[0085] 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 glucidiques (cellulose, hémicellulose) et d'un polymère aromatique (lignine).

[0086] La charge issue de la conversion de la biomasse peut également avantageusement être choisie parmi des charges issues de l'industrie papetière.

Prétraitement (optionnel)

[0087] Ladite charge comprenant une huile de pyrolyse de pneus peut avantageusement être prétraitée dans au moins une étape optionnelle de prétraitement, préalablement à l'étape a) d'hydrogénation sélective optionnelle et/ou à l'étape b) d'hydrogénation, pour obtenir une charge prétraitée qui alimente l'étape a) et/ou l'étape b).

[0088] Selon une variante, cette étape optionnelle de prétraitement permet de diminuer la quantité de contaminants et de particules solides. Cette étape optionnelle de prétraitement permet notamment l'élimination de sédiments qui peuvent se former du fait du caractère instable des huiles de pyrolyses et/ou d'un problème de compatibilité entre deux charges différentes.

[0089] Ladite étape optionnelle de prétraitement peut être mise en œuvre par n'importe quelle méthode connue par l'homme du métier permettant de diminuer la quantité de contaminants. Elle peut notamment comprendre une étape d'adsorption et/ou une étape

de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape de stripage gazeux.

- [0090] L'étape optionnelle de prétraitement est avantageusement mise en œuvre à une température entre 20 et 400°C, de préférence entre 40 et 350°C, et à une pression entre 0,15 et 10,0 MPa abs, de préférence entre 0,2 et 7,0 MPa abs.
- [0091] Selon une variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre dans une section d'adsorption opérée en présence d'au moins un adsorbant. L'adsorbant peut être choisie parmi une zéolithe, du charbon actif, une argile, une silice ou une alumine. Avantageusement, ledit adsorbant comprend moins de 1% poids d'éléments métalliques, de préférence est exempt d'éléments métalliques. Par éléments métalliques de l'adsorbant, il faut entendre les éléments des groupes VIB, VIIB et VIII.
- [0092] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre dans une section de lavage avec une solution aqueuse, par exemple de l'eau ou une solution acide ou basique, ou encore avec un solvant organique. Cette section de lavage peut comporter des équipements permettant de mettre en contact la charge avec la solution aqueuse et de séparer les phases de manière à obtenir la charge prétraitée d'une part et la solution aqueuse comprenant des impuretés d'autre part. Parmi ces équipements, il peut y avoir par exemple un réacteur agité, un décanteur, un mélangeur-décanteur et/ou une colonne de lavage à co- ou contre-courant.
- [0093] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par filtration. L'étape de filtration permet d'éliminer les solides inorganiques, des sédiments et/ou des fines contenus dans la charge, notamment les métaux, les oxydes métalliques et les chlorures métalliques. On utilise généralement un filtre dont la taille (par exemple le diamètre ou diamètre équivalent) des pores est inférieure à 25 µm, de préférence inférieure ou égale à 10 µm, de manière encore plus préférée inférieure ou égale à 5 µm. On peut également utiliser une série de filtres avec différentes tailles de pores, notamment une série de filtres ayant des tailles de pores décroissantes dans le sens de la circulation de la charge. Ces médias filtrants sont bien connus pour des utilisations industrielles. Les filtres à cartouche, les filtres auto-nettoyants, sont par exemple adaptés.
- [0094] Selon une variante, des adjuvants de filtration, par exemple des terres de diatomées, peuvent être utilisées dans le système de filtration, en ensemencement, c'est-à-dire en suspension dans la charge ou en précouche (coating selon la terminologie anglo-saxonne) sur le filtre.
- [0095] Quel que soit les filtres, en particulier avec adjuvants, on peut utiliser deux filtres en parallèle pour faire le décolmatage et la maintenance sur un, pendant que l'autre est en opération.

- [0096] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par centrifugation, par décantation ou encore par séparation électrostatique.
- [0097] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par stripage gazeux, réduisant ainsi la teneur en oxygène dans la charge. L'extraction de gaz peut éliminer l'oxygène (O_2) qui peut être dissous dans la charge réduisant ainsi la probabilité de formation de radicaux libres conduisant à la polymérisation dans les étapes en aval. Le procédé implique généralement la mise en contact de la charge avec un gaz d'extraction (par exemple H_2 , N_2 ou un mélange de ceux-ci), transférant ainsi au moins une partie de l'oxygène dissous de la charge ou la coupe au gaz d'extraction, suivi de la séparation du gaz d'extraction de la charge. Tout H_2 dissous restant dans la charge après l'étape d'extraction du gaz n'est pas un problème, compte tenu des l'étapes d'hydrogénation effectuées en aval.
- [0098] Ladite étape optionnelle de prétraitement comprend généralement un ou plusieurs, de préférence plusieurs traitements décrits ci-dessus.
- [0099] Ladite étape optionnelle de prétraitement permet ainsi d'obtenir une charge prétraitée qui alimente ensuite l'étape b) d'hydrogénation et/ou l'étape a) d'hydrogénation sélective lorsqu'elle est présente.

Etape a) d'hydrogénation sélective (optionnelle)

- [0100] Selon l'invention, le procédé comprend optionnellement une étape a) d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle 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 sélective, ladite section réactionnelle d'hydrogénation sélective étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température moyenne entre 100 et 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 sélectivement.
- [0101] L'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 ladite charge. 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 section réactionnelle des étapes b) et c) en aval. Ladite étape d'hydrogénation sélective permet d'obtenir un effluent hydrogéné sélectivement, c'est-à-dire un effluent à teneur réduite en oléfinés, en particulier en dioléfinés, de préférence exempt de dioléfinés.

- [0102] Ladite section réactionnelle met en œuvre une hydrogénation sélective, en lit fixe, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, avantageusement à une température moyenne entre 100 et 280°C, de préférence entre 110 et 250°C, de manière préférée entre 130 et 200°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. de manière préférée entre 1,5 et 8,0 MPa abs. et de manière très préférée entre 2,0 et 6,0 MPa abs. et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 5,0 h⁻¹, et de manière très préférée entre 0,3 et 3,0 h⁻¹.
- [0103] 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 :
- [0104] [Math.1]
- $$WABT = (T_{\text{entrée}} + T_{\text{sortie}})/2$$
- [0105] avec T_{entrée} : la température du flux en entrée de la section réactionnelle et T_{sortie} : la température de l'effluent en sortie de section réactionnelle. Sauf indication contraire, la « température moyenne » d'une section réactionnelle est donnée à des conditions de début de cycle.
- [0106] La vitesse volumique horaire (VVH) est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de la charge par le volume de catalyseur(s).
- [0107] 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 1 et 200 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de préférence entre 1 et 150 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³), de manière préférée entre 5 et 100 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge (Nm³/m³).
- [0108] La couverture en hydrogène est définie comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique de la charge, sans tenir compte d'une fraction recyclée, à 15°C (en normaux m³, noté Nm³, de H₂ par m³ de charge).
- [0109] Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle de l'étape a), peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé issu en particulier de l'étape d) de séparation.
- [0110] Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape d'hydrogénation sélective comprend entre 1 et 5 réacteurs. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la section réactionnelle comprend entre 2 et 5 réacteurs, qui fonctionnent en mode permutable, 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.

- [0111] 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.
- [0112] Avantageusement, ledit au moins catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un support, de préférence minéral, et une fonction hydro-déshydrogénante.
- [0113] La fonction hydro-déshydrogénante comprend en particulier au moins un élément du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, et/ou au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène. La teneur totale en oxydes des éléments métalliques des groupes VIB et VIII (c'est-à-dire la somme des éléments métalliques des groupes VIB et VIII) est de préférence comprise entre 1% et 40% en poids, préférentiellement de 5% à 30% en poids par rapport au poids total du catalyseur. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre le métal (ou les métaux) du groupe VIB par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 1 et 20, et de manière préférée entre 2 et 10. Par exemple, le catalyseur d'hydrogénation sélective comprend entre 0,5% et 10% en poids de nickel, de préférence entre 1% et 5% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids dudit catalyseur), et entre 1% et 30% en poids de molybdène, de préférence entre 3% et 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids dudit catalyseur) sur un support de préférence minéral.
- [0114] Le support dudit au moins catalyseur d'hydrogénation sélective est de préférence choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis parmi l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. De préférence, ledit catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un support d'alumine, de manière préférée dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et 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).
- [0115] Ledit catalyseur d'hydrogénation sélective est par exemple sous forme d'extrudés.

- [0116] Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrogénation sélective tel que décrit plus haut comprend en outre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre. Un tel catalyseur est souvent désigné par le terme "catalyseur 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 amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.
- [0117] De manière préférée, l'étape d'hydrogénation sélective peut mettre en œuvre en amont du ou des catalyseurs d'hydrogénation sélective au moins un lit de garde contenant des adsorbants de type alumine, silice-alumine, zéolithe et/ou charbon actif contenant éventuellement des métaux du groupe VIB et/ou VIII dans la section d'hydrogénation sélective. On peut également utiliser une série de lits de garde avec des particules de différents diamètres, notamment une série de lit de garde ayant des diamètres décroissants dans le sens de la circulation de la charge (aussi appelé « grading » selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0118] La teneur en impuretés, en particulier en dioléfinés, de l'effluent hydrogéné sélectivement obtenu à l'issue de l'étape d'hydrogénation sélective est réduite par rapport à celle des mêmes impuretés, en particulier des dioléfinés, comprises dans la charge. L'étape a) d'hydrogénation sélective permet de convertir au moins 60% et de préférence au moins 70% des dioléfinés contenues dans la charge. L'effluent hydrogéné sélectivement, obtenu à l'issue de l'étape a) d'hydrogénation sélective, est envoyé au moins en partie et de préférence en totalité, de préférence directement, vers l'étape b) d'hydrogénation.

Etape b) d'hydrogénation

- [0119] Selon l'invention, le procédé comprend une étape b) 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 ou ledit effluent hydrogéné sélectivement issu de l'étape a) 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.
- [0120] L'étape b) 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 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, 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 « gommes », 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 c) d'hydrotraitement. En parallèle de l'hydrogénation, l'hydrodémétallation, et notamment la rétention du silicium lors de l'étape b), permet de limiter la désactivation catalytique de la section réactionnelle de l'étape c) d'hydrotraitement. De plus, les conditions de l'étape b) permettent de convertir au moins une partie du chlore.

- [0121] L'homme du métier comprend aisément que, dans l'étape b) d'hydrogénation, on effectue des réactions d'hydrogénation telles que décrites ci-dessus mais parallèlement aussi une partie des autres réactions d'hydrotraitement, et notamment d'hydrodésulfuration et d'hydrodézotation, même si ces réactions sont plutôt favorisées dans l'étape c) d'hydrotraitement étant généralement effectuée à plus haute température.
- [0122] La température dans l'étape b) 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 b) entre entrée et sortie de la section réactionnelle peuvent notamment être contrôlée par injection d'un diluant dans l'étape b), de préférence d'un recycle d'une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) (ou d1)) et/ou d'au moins une partie d'une ou des coupes issue(s) de l'étape e), notamment par le taux de recycle et/ou par la température de l'effluent recyclé.
- [0123] 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 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.
- [0124] La quantité du flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H₂), alimentant ladite section réactionnelle de l'étape b), 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).

- [0125] Les définitions de la température moyenne (WABT), de la VVH et de la couverture en hydrogène correspondent à celles décrites ci-dessus dans l'étape a).
- [0126] 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.
- [0127] Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape b) 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.
- [0128] 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.
- [0129] Selon une variante particulièrement préférée, la section réactionnelle d'hydrogénation de l'étape b) comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable.
- [0130] La section réactionnelle d'hydrogénation mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe peut fonctionner à courant descendant ou ascendant de gaz et de liquide.
- [0131] 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.
- [0132] Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrogénation comprend un support, de préférence minéral, et une fonction hydro-déshydrogénante.
- [0133] 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 VIII est de préférence comprise entre 1% et 40% en poids, préférentiellement de 5% à 30% en poids par rapport au poids total du catalyseur. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO et NiO respectivement. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre le métal (ou les métaux) du groupe VIB par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 1 et 20, et de manière préférée

entre 2 et 10.

- [0134] Selon cette variante, la section réactionnelle de ladite étape b) comprend par exemple un catalyseur d'hydrogénation comprenant entre 0,5% et 12% en poids de nickel, de préférence entre 0,9% et 10% en poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids dudit catalyseur), et entre 1% et 30% en poids de molybdène, de préférence entre 3% et 20% en poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃ par rapport au poids dudit catalyseur) sur un support de préférence minéral, de préférence sur un support d'alumine.
- [0135] Selon une autre variante, la fonction hydro-déshydrogénante comprend, et est de préférence constituée d'au moins un élément du groupe VIII, de préférence du nickel. Selon cette variante, la teneur en oxydes de nickel est de préférence comprise entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 10% et 30% en poids par rapport au poids dudit catalyseur. Ce type de catalyseur est de préférence utilisé sous sa forme réduite, sur un support de préférence minéral, de préférence sur un support d'alumine.
- [0136] Le support dudit catalyseur d'hydrogénation est de préférence choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut renfermer des composés dopants, notamment des oxydes choisis parmi l'oxyde de bore, en particulier le trioxyde de bore, la zircone, la cérine, l'oxyde de titane, l'anhydride phosphorique et un mélange de ces oxydes. De préférence, ledit catalyseur d'hydrogénation comprend un support d'alumine, éventuellement dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P₂O₅ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque le trioxyde de bore B₂O₃ est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % par rapport au poids total de l'alumine. L'alumine utilisée peut être par exemple une alumine γ (gamma) ou η (êta).
- [0137] Ledit catalyseur d'hydrogénation est par exemple sous forme d'extrudés.
- [0138] De manière très préférée, l'étape b) 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 b) 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.

- [0139] De manière préférée, l'étape b) 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).
- [0140] Ladite étape b) 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, et en halogènes, en particulier en chlore. L'étape b) 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 ou encore l'azote. De préférence, au moins 50%, et plus préférentiellement au moins 75% du chlore et du silicium de la charge initiale sont respectivement éliminés lors de l'étape a). Généralement, la teneur en silicium est inférieure à 10 ppm poids dans l'effluent hydrogéné de l'étape b).
- [0141] Lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement, l'effluent hydrogéné obtenu à l'issue de l'étape b) d'hydrogénation est envoyé au moins en partie et de préférence en totalité, de préférence directement, vers l'étape c) d'hydrotraitement.
- [0142] Lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), l'effluent hydrogéné obtenu à l'issue de l'étape b) d'hydrogénation est envoyé, au moins en partie et de préférence en totalité, de préférence directement, vers l'étape d) de séparation.

Etape c) d'hydrotraitement

- [0143] Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape c) d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ledit effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou au moins par l'effluent hydrogéné issu de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une

température moyenne entre 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.

- [0144] Avantageusement, l'étape c) 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'hydrodézotation. De plus, l'hydrogénation des oléfines et des composés halogénés restants ainsi que l'hydrodémétallation sont poursuivies.
- [0145] Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre à une pression équivalente à celle utilisée dans la section réactionnelle de l'étape b) d'hydrogénation, et généralement à une température moyenne plus élevée que celle de la section réactionnelle de l'étape b) 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 1 h⁻¹. La couverture en hydrogène dans l'étape c) 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.
- [0146] Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape c) comprend entre 1 et 5 réacteurs, de préférence entre 2 et 5 réacteurs. Ces réacteurs peuvent fonctionner en série et/ou en parallèle et/ou en mode permutable (ou PRS).
- [0147] Dans un mode préféré, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement comprend un seul réacteur à lit fixe contenant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à un, de préférence compris entre un et dix, de manière préférée compris entre deux et cinq. Dans un mode particulièrement préféré, la section réactionnelle d'hydrogénation de l'étape b) comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable suivie de la section réactionnelle d'hydrotraitement de l'étape c) qui comprend un seul réacteur à lit fixe.
- [0148] La section réactionnelle d'hydrotraitement mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe peut fonctionner à courant descendant ou ascendant de gaz et de liquide.
- [0149] Avantageusement, des internes de réacteurs, par exemple de type plateaux filtrants, peuvent être utilisés pour prévenir le bouchage du(des) réacteur(s).
- [0150] Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans ladite étape c) 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.

[0151] 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 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.

[0152] 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 P₂O₅ est présent, sa concentration est in-

férieure 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 (êta).

[0153] Ledit catalyseur d'hydrotraitement est par exemple sous forme d'extrudés.

[0154] Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrotraitement du procédé présente une surface spécifique comprise entre 200 et 800 m²/g, de préférence comprise entre 250 et 600 m²/g, de manière préférée comprise entre 300 et 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.

[0155] 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 tel que décrit ci-dessus (catalyseur additif).

[0156] De manière préférée, l'étape c) peut mettre en œuvre en amont du ou des catalyseurs d'hydrotraitement au moins un lit de garde ou une série de lits de garde de type « grading » tel que décrit ci-dessus pour l'étape b).

[0157] Avantageusement, l'étape c) d'hydrotraitement permet l'hydrogénation d'au moins 80%, et de préférence de la totalité des oléfines et composés halogénés restants après l'étape b) d'hydrogénation, mais aussi la conversion au moins en partie d'autres impuretés présentes dans la charge, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés azotés, les composés oxygénés. De préférence, la teneur en azote en sortie de l'étape c) est inférieure à 100 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 10 ppm poids. De préférence, la teneur en soufre en sortie de l'étape c) est inférieure à 100 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 10 ppm poids. L'étape c) peut également permettre de réduire encore la teneur en contaminants, comme celle des métaux, en particulier la teneur en silicium. De préférence, la teneur en métaux en sortie de l'étape d) est inférieure à 10 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 2 ppm poids, et la teneur en silicium est inférieure à 5 ppm poids. De préférence, la teneur en élément halogène en sortie de l'étape c) est inférieure à 5 ppm poids.

[0158] La préparation des catalyseurs des étapes d'hydrogénation sélective, d'hydrogénation, d'hydrotraitement et d'hydrocraquage (voir ci-dessous) est connue et

comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB lorsqu'il est présent, et éventuellement du phosphore et/ou du bore sur le support, suivie d'un séchage, puis éventuellement d'une calcination. Dans le cas de catalyseur additivé, la 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.

[0159] 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 pré-traitement, de l'étape a) optionnelle d'hydrogénation sélective et/ou de l'étape b) d'hydrogénation et/ou l'étape c) d'hydrotraitement et/ou en amont d'une des étapes optionnelles d'hydrocraquage lorsqu'elles sont présentes, de préférence en amont de l'étape b) d'hydrogénation et/ou l'étape c) d'hydrotraitement afin d'assurer une quantité suffisante en soufre pour former l'espèce active du catalyseur (sous forme sulfures).

[0160] 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 préférentiellement 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°C contenant des composés soufrés ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tel que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol) et les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure. Le catalyseur peut également être sulfuré par le soufre contenu dans la charge à désulfurer. De manière préférée, le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'un agent sulfurant et d'une charge hydrocarbonée. De manière très préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence de la charge additivée de disulfure de diméthyle.

[0161] L'injection d'un agent sulfurant est notamment nécessaire en début du cycle catalytique, le temps que l' H_2S se forme. Des injections supplémentaires tout au long du cycle catalytique peuvent être nécessaires afin de compenser la perte naturelle. Cependant, le fait d'utiliser une huile de pyrolyse de pneus fortement chargée en soufre permet de réduire considérablement la consommation de l'agent sulfurant, voire d'éliminer complètement l'utilisation de celui-ci.

Etape d) de séparation

- [0162] Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape d) de séparation effectuée entre les étapes b) et c) et/ou après l'étape c), ladite étape étant alimentée par l'effluent hydrogéné issu de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée dans une section de séparation, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.
- [0163] Cette étape de lavage/séparation permet en particulier d'éliminer les sels de chlorure d'ammonium, qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par l'hydrogénation des composés chlorés sous forme HCl notamment lors de l'étape d'hydrogénation puis dissolution dans l'eau, et les ions ammonium, générés par l'hydrogénation des composés azotés sous forme de NH_3 lors de l'étape d'hydrotraitement et/ou apportés par injection d'une amine puis dissolution dans l'eau, et ainsi de limiter les risques de bouchage, en particulier dans les lignes de transfert et/ou dans les sections du procédé de l'invention et/ou les lignes de transfert vers le vapo-craqueur, dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium. Cette étape permet aussi d'éliminer l'acide chlorhydrique formé par la réaction des ions hydrogène et des ions halogénure libérés par l'hydrogénation des composés halogénés lors de l'étape d'hydrogénation et éventuellement d'hydrotraitement qui se dissolvent dans la solution aqueuse. Lorsque du H_2S est présent dans l'effluent hydrotraité issu de l'étape d'hydrotraitement, l'étape de lavage/séparation permet également d'éliminer des sels de sulfure d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S})$ qui se forment par réaction entre l' H_2S issu de l'hydrodésulfuration des composés sulfurés et le NH_3 en les dissolvant dans la solution aqueuse.
- [0164] L'étape de lavage/séparation est avantageusement opérée à une température comprise entre 50 et 450°C, préférentiellement entre 100 et 440°C, de manière préférée entre 200 et 420°C, et de manière particulièrement préférée entre 250 et 420°C. Il est important d'opérer dans cette gamme de température (et donc de ne pas trop refroidir l'effluent de l'hydrotraitement) au risque de bouchage dans les lignes dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium. Avantageusement, l'étape de lavage/séparation est opérée à une pression proche de celle mise en œuvre dans l'étape d'hydrogénation ou l'étape d'hydrotraitement, de préférence entre 1,0 et 10,0 MPa abs, de manière à faciliter le recyclage d'hydrogène.
- [0165] La solution aqueuse peut être de l'eau. Elle peut également être une solution aqueuse basique (par ajout de NaOH par exemple). L'utilisation d'une solution basique permet de neutraliser les halogénures d'hydrogène et les éventuels sels dissous.
- [0166] Ladite section de séparation peut comprendre tout moyen de séparation connu par l'homme du métier, notamment un ou plusieurs ballons de détente agencés en série, et/

ou une ou plusieurs colonnes de stripage de vapeur et/ou à l'hydrogène, et/ou une colonne de distillation atmosphérique, et/ou une colonne de distillation sous vide. L'étape de lavage/séparation peut avantageusement être réalisée dans des équipements de lavage et de séparation communs ou distincts, ces équipements étant bien connus (ballons séparateurs pouvant opérés à différentes pressions et températures, pompes, échangeurs de chaleurs, colonnes de lavage, etc.).

- [0167] Avantageusement, l'étape lavage/séparation comprend une injection d'une solution aqueuse, de préférence une injection d'eau, dans l'effluent hydrogéné et/ou l'effluent hydrotraité, en amont de la section de lavage/séparation, de manière à dissoudre au moins en partie et de préférence la totalité des halogénures d'hydrogène (HCl notamment) et des éventuels sels présents.
- [0168] Dans un mode de réalisation éventuel de l'invention, l'étape de lavage/séparation comprend l'injection d'une solution aqueuse dans l'effluent hydrogéné et/ou l'effluent hydrotraité, suivi de la section de lavage/séparation comprenant avantageusement une phase de séparation permettant d'obtenir au moins un effluent aqueux chargé en halogénures d'hydrogène (HCl notamment) et des éventuels sels dissous, ledit effluent hydrocarboné et un effluent gazeux partiellement lavé. Ledit effluent aqueux et ledit effluent hydrocarboné peuvent ensuite être séparés dans un ballon décanteur afin d'obtenir ledit effluent hydrocarboné lavé et ledit effluent aqueux. Ledit effluent gazeux partiellement lavé peut parallèlement être introduit dans une colonne de lavage où il circule à contrecourant d'un flux aqueux, de préférence de même nature que la solution aqueuse injectée dans l'effluent hydrogéné et/ou hydrotraité, ce qui permet d'éliminer au moins en partie, de préférence en totalité, l'acide chlorhydrique contenu dans l'effluent gazeux partiellement lavé et d'obtenir ainsi ledit effluent gazeux, comprenant de préférence essentiellement de l'hydrogène, et un flux aqueux acide. Ledit effluent aqueux issu du ballon décanteur peut éventuellement être mélangé avec ledit flux aqueux acide, et être utilisé, éventuellement en mélange avec ledit flux aqueux acide dans un circuit de recyclage d'eau pour alimenter l'étape de lavage/séparation en ladite solution aqueuse en amont de la section de lavage/séparation et/ou en ledit flux aqueux dans la colonne de lavage. Ledit circuit de recyclage d'eau peut comporter un appoint d'eau et/ou d'une solution basique et/ou une purge permettant d'évacuer les impuretés.
- [0169] Selon un mode de réalisation, et en fonction de la teneur en composés chlorés dans ladite charge, un flux contenant un composé azoté telle que l'ammoniac ou une amine, par exemple la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la monodiéthanolamine et/ou l'aniline peut être injecté en amont de l'étape d'hydrogénation sélective et/ou en amont de l'étape d'hydrogénation et/ou en amont de l'étape d'hydrotraitement afin d'assurer une quantité suffisante en ions ammonium pour combiner les ions chlorure formés lors

de l'étape d'hydrotraitement sous forme de sels de chlorure d'ammonium, permettant ainsi de limiter la formation d'acide chlorhydrique et ainsi de limiter la corrosion en aval de la section de séparation. La teneur élevée de composés azotés dans une huile de pyrolyse de pneus permet de baisser, voire éliminer la nécessité d'ajouter un composé azoté.

- [0170] L'effluent aqueux obtenu à l'issue de l'étape de lavage/séparation comprend avantageusement des sels d'ammonium et/ou de l'acide chlorhydrique.
- [0171] Ledit effluent gazeux obtenu à l'issue de l'étape de lavage/séparation comprend avantageusement de l'hydrogène, de préférence comprend au moins 60 % volume, de préférence au moins 70 % volume, d'hydrogène. Ledit effluent gazeux obtenu à l'issue de l'étape de lavage/séparation contient que très peu de chlore, généralement à une teneur inférieure à 3 ppm poids chlore, ce qui permet de l'envoyer dans une unité de raffinage nécessitant de l'hydrogène. Selon un mode de réalisation, ledit effluent gazeux peut au moins en partie être recyclé vers une des étapes du procédé selon l'invention nécessitant de l'hydrogène (étapes a), b), c)) et éventuellement au moins une étape d'hydrocraquage lorsqu'elle(s) est/sont présente(s)), le système de recyclage pouvant comprendre une section de purification (par exemple d'adsorption de métaux lourds tel que le mercure).
- [0172] Selon une variante, l'étape de séparation d) est effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement. Lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement, l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) de séparation peut être envoyé, en partie ou en totalité, soit directement en entrée d'une unité de vapo-craquage, soit vers une étape e) optionnelle de fractionnement. De préférence, l'effluent hydrocarboné est envoyé, en partie ou en totalité, vers une étape e) de fractionnement. De préférence, l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement.
- [0173] Selon une autre variante, l'étape de séparation d) est effectuée entre les étapes b) et c). Lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) de séparation est envoyé, au moins en partie et de préférence en totalité, de préférence directement, vers l'étape c) d'hydrotraitement. Cette variante est intéressante lorsque la charge contient beaucoup de composés halogénés, notamment en composée chlorés. En effet, le chlore (sous forme d'HCl) contenu dans l'effluent de l'étape d'hydrogénation b) peut se déposer sur le catalyseur d'hydrotraitement de l'étape c) menant ainsi à une baisse d'activité et une baisse de la durée du cycle catalytique.
- [0174] Selon une autre variante, l'étape de séparation d) peut être effectuée après l'étape c) et entre les étapes b) et c). Dans ce cas, l'étape d) est réalisée deux fois. Cette variante est intéressante pour des charges très chargées en composés halogénés, et notamment

en composés chlorés.

- [0175] Au moins une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) de séparation lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement, et/ou au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), peut être recyclée en amont de l'étape b) et/ou de l'étape c) et/ou encore en amont de l'étape d'hydrogénation sélective a). Le recyclage 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 mises en jeu peuvent être fortement exothermiques. L'injection du flux de recycle peut être effectuée au niveau du premier lit catalytique de la section réactionnelle des étapes a), b) et/ou c) ou entre les différents lits catalytiques de chaque section. Lorsque la section réactionnelle comprend deux réacteurs fonctionnent en mode permutable, au moins une partie du flux de recycle peut être recyclée entre les deux réacteurs.
- [0176] Avantageusement, la quantité d'effluent recyclé est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge, c'est-à-dire la charge à traiter alimentant le procédé global, est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 7, et préférentiellement supérieur ou égal à 0,001, de préférence supérieur ou égal à 0,01, et de manière préférée supérieur ou égal à 0,1. De manière préférée, la quantité de recycle est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge est compris entre 0,01 et 10, de préférence compris entre 0,1 et 7, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,2 et 5.
- [0177] Ce taux de recycle permet notamment de contrôler la montée de la température dans l'étape b). 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 b), notamment due aux réactions d'hydrogénation des dioléfines, est ainsi contrôlable par l'effet de dilution.
- [0178] 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 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. Ce flux de refroidissement peut être injecté dans la section réactionnelle de l'étape a), b), c) ou encore f).
- [0179] Selon une variante préférée, au moins une partie de l'effluent recyclé peut avantageusement être soit refroidie, soit pré-chauffée, si nécessaire, soit gardée à la même température qu'en sortie de l'étape d) de séparation lorsque l'étape d) de séparation est

effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement, et/ou qu'en sortie de l'étape c) d'hydrotraitement lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), avant de le réintroduire dans le procédé selon l'invention.

- [0180] Selon une variante, la charge, avant d'être de préférence mélangée avec au moins une partie de l'effluent recyclé, peut être préchauffée par chauffage directe 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 directe 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, notamment lorsqu'une étape a) d'hydrogénation sélective n'est pas effectuée. 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 indirecte par un diluant chaud, de préférence par au moins une partie de l'effluent recyclé. 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. Cela permet de limiter localement les températures élevées. Ce type de chauffe par mélange avec un liquide chaud inerte permet donc de limiter les réactions indésirables telles que la polymérisation des dioléfines (formation de gomme) et/ou la formation de coke, et d'ajuster la température d'entrée du flux dans l'étape b) de manière à amorcer la réaction d'hydrogénation des insaturations, de préférence à une température la plus basse possible, tout en contrôlant l'exothermie de ces réactions par un effet de dilution des espèces réactives.

- [0181] Selon une autre variante, la charge est entièrement chauffée par chauffage indirecte par au moins une partie de l'effluent recyclé. Dans ce cas, la charge n'est pas préchauffée avant d'être mélangée avec au moins une partie de l'effluent recyclé.

- [0182] 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 d) de séparation.

Variante étape d) de séparation en deux étapes

- [0183] Dans un mode de réalisation éventuel de l'invention, l'étape d) de séparation pouvant être effectuée après l'étape c) et/ou entre les étapes b) et c) peut comprendre deux étapes, une première étape de séparation effectuée « à chaud », suivie d'une deuxième étape de séparation effectuée « à froid ».

- [0184] Ce mode de réalisation permet d'éliminer, par la combinaison de l'étape d1) de séparation à chaud suivi de l'étape d2) de séparation/lavage à froid, le chlore sous forme de sels de chlorure d'ammonium de façon astucieuse. Les ions chlorure, libérés par

l'hydrogénation des composés chlorés sous forme HCl lors des étapes b) et c) (hydrodéchloration) et l'ammoniac généré par l'hydrogénation des composés azotés sous forme de NH_3 lors de l'étape c) notamment (hydrodézazotation), partent en grande partie dans l'effluent gazeux grâce à la séparation à chaud de l'étape d1). En effet, la température élevée de cette étape d1) de séparation évite la précipitation de sel de chlorure d'ammonium qui se forment par réaction entre les ions chlorure et les ions ammonium. La séparation à une température moins élevée dans l'étape d2) de l'effluent gazeux et d'une partie de l'effluent liquide fait précipiter ces sels de chlorure d'ammonium. Le lavage à l'eau de cette étape d2) permet de dissoudre ces sels dans l'effluent aqueux. On obtient ainsi un effluent hydrocarboné débarrassé du chlore.

[0185] Selon ce mode de réalisation, l'étape d) de séparation peut comprendre les étapes suivantes :

[0186] d1) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrogéné issu de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), ladite étape étant opérée à une température supérieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium et à une pression sensiblement identique à la pression de l'étape b) pour obtenir au moins un premier effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie est éventuellement recyclée, en tant qu'effluent recyclé, en amont de l'étape b),

[0187] d2) une étape de séparation, alimentée par le premier effluent gazeux et éventuellement au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape d1), et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température inférieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un deuxième effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

[0188] Lorsque l'étape de séparation d) est effectuée après l'étape c) et entre les étapes b) et c), on peut notamment effectuer une (première) étape de séparation d1) « à chaud » (sans étape d2)), suivi d'une (deuxième) étape de séparation d1) et/ou d2) après l'étape c). On obtient ainsi à la première séparation d1) « à chaud » entre l'étape b) et c) au moins un premier effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie est recyclée, en tant qu'effluent recyclé, en amont de l'étape b). L'effluent gazeux et l'autre partie de l'effluent liquide sont ensuite introduits dans l'étape c) d'hydrotraitement. L'effluent hydrotraité est ensuite traité selon l'étape d2) (séparation « à froid » avec lavage), éventuellement complété d'une étape d1) après l'étape c). Cette configuration a comme avantage d'obtenir un recycle chaud permettant de préchauffer la charge et de contrôler l'exothermie de cette étape b) tout en nécessitant qu'un seul lavage (après l'étape c) pour éliminer les sels.

Etape d1) de séparation à chaud

- [0189] La température élevée de cette étape d1) de séparation évite la précipitation de sels d'halogénures d'ammonium qui se forment par réaction entre les ions d'halogénures et les ions ammonium afin de récupérer un effluent gazeux contenant la majorité des halogénures sous formes de halogénures d'hydrogène (HCl) et l'ammoniac gazeux, et un effluent liquide contenant très peu d'halogénures et d'ammoniac.
- [0190] Par « température de précipitation » des halogénures d'ammonium, on entend la température (dans les conditions données, telle que la concentration et la pression) à laquelle précipitent l'ammoniac gazeux et les halogénures d'hydrogène, soit en réagissant pour former des cristaux solides d'halogénures d'ammonium, soit en se dissolvant dans de l'eau. La température de précipitation dépend des concentrations d'halogénures et de la pression selon les principes thermodynamiques. La température de précipitation des halogénures d'ammonium se situent généralement entre 150 et 300°C, souvent entre 180 et 295°C, et particulièrement entre 200° et 290°C, dans les conditions d'utilisation du présent procédé.
- [0191] La température à laquelle la séparation de l'étape d1) est effectuée doit être supérieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium afin de récupérer un effluent gazeux contenant la majorité des halogénures sous formes de halogénures d'hydrogène (HCl) et l'ammoniac gazeux, et un effluent liquide contenant très peu d'halogénures et d'ammoniac. La température à laquelle la séparation de l'étape d1) est effectuée est généralement 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.
- [0192] 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 0,3 MPa par rapport à la pression de l'étape b). De préférence, la pression de l'étape d1) est la pression de l'étape b) diminuée des pertes de charges.
- [0193] L'étape d1) 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 d1) est mise en œuvre avec un seul séparateur (ballon).
- [0194] L'étape de séparation d1) 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 d1) met en œuvre de préférence un séparateur dit « chaud à haute

- pression », la pression étant sensiblement égale à la pression opératoire de l'étape b).
- [0195] La séparation gaz/liquide a une efficacité correspondant à la solubilité et à la loi de Henry. Cela signifie qu'une quantité d'équilibre d'halogénures sous formes d'halogénures d'hydrogène restera dans l'effluent liquide obtenu dans l'étape d1). Ces halogénures seront libérés dans l'effluent gazeux lors de l'étape d2) de séparation à froid puis évacués par dissolution dans l'effluent aqueux.
- [0196] Avantagusement, une partie de l'effluent liquide issu de l'étape d1) est recyclée en amont de l'étape b) et/ou éventuellement en amont de l'étape a) en tant qu'effluent recyclé dans les quantités de recycle décrites ci-dessus. En dehors des avantages de dilution des impuretés et de contrôle de températures tels que décrits ci-dessus, le recycle permet notamment un chauffage indirect de la charge ou de l'effluent hydrogéné sélectivement, par simple mélange de la charge « froide » ou de l'effluent hydrogéné sélectivement « froid » avec le recycle chaud.
- [0197] Selon une variante préférée, au moins une partie de l'effluent recyclé peut avantagusement être soit refroidie, soit pré-chauffée, si nécessaire, soit gardée à la même température qu'en sortie de l'étape d1) de séparation lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement), et/ou qu'en sortie de l'étape c) d'hydrotraitement lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), avant de le réintroduire dans le procédé selon l'invention.
- [0198] 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 b), et/ou éventuellement dans l'étape a) est au moins en partie apportée par la chaleur d'une partie de l'effluent recyclé issu de l'étape d1) et permet également de diminuer voire éliminer un éventuel préchauffage par 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 de préférence au moins une partie de l'effluent liquide à haute pression permet d'économiser de l'énergie pour sa pressurisation dans l'étape b).
- [0199] La séparation à haute pression et haute température permet d'autre part de minimiser la quantité de fraction légère (coupe naphta) contenue dans l'effluent liquide. A cette température, la quasi-totalité de la fraction légère de l'effluent (naphta) part en effluent gazeux vers l'étape d2) de séparation à froid/lavage tandis qu'en phase liquide on a majoritairement la fraction lourde de la charge (coupe distillats moyens). Lors d'un recyclage d'une partie de l'effluent liquide vers l'étape b) on favorise la ppH2 dans l'étape b) car la fraction légère (naphta) pourrait se vaporiser en partie et baisser la ppH2 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 une légère détente en amont d'au moins un sé-

parateur mis en œuvre dans l'étape d2) 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 d1).

Etape d2) de séparation à froid et lavage

- [0200] Selon l'invention, le procédé de traitement peut comprendre une étape d2) de séparation, alimentée par le premier effluent gazeux et éventuellement au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape d1) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température inférieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium, et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un deuxième effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.
- [0201] La séparation de l'étape d2) à une température inférieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium de l'effluent gazeux et éventuellement au moins une partie de l'effluent liquide issue de l'étape d1) fait précipiter les sels d'halogénures d'ammonium qui se forment par réaction entre les ions d'halogénures et les ions ammonium contenus notamment dans l'effluent gazeux.
- [0202] L'étape d2) de séparation à froid est alimentée par l'effluent gazeux seul issu de l'étape d1) ou par le mélange effluent gazeux et au moins une partie de l'effluent liquide issus de l'étape d1). De préférence, l'étape d2) de séparation à froid est alimentée par le mélange effluent gazeux et au moins une partie de l'effluent liquide. Selon une variante, l'étape d2) de séparation à froid est alimentée par le mélange effluent gazeux et la totalité de l'effluent liquide. Le fait d'effectuer l'étape d2) de séparation à froid sur le mélange effluent gazeux et effluent liquide présente l'avantage d'extraire non seulement les contaminants de l'effluent gazeux, mais également les halogénures d'hydrogène (HCl) dissous dans l'effluent liquide. En effet, les halogénures d'hydrogène dissous dans l'effluent liquide issu de l'étape d1) sont libérés et forment également des halogénures d'ammonium avec l'ammoniac présent dans l'effluent gazeux.
- [0203] Le lavage par une solution aqueuse de cette étape d2) permet de dissoudre ces sels dans l'effluent aqueux. On obtient ainsi un effluent hydrocarboné débarrassé des halogénures, un effluent gazeux débarrassé des halogénures et un effluent aqueux dans lequel les sels d'halogénures d'ammonium sont dissous.
- [0204] La température à laquelle la séparation de l'étape d2) est effectuée doit être inférieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium afin de faire précipiter les sels d'halogénures d'ammonium. La température à laquelle la séparation de l'étape d2) est effectuée est supérieure ou égale à 20°C et inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 25 et 120°C, et de manière particulièrement préférée comprise entre 30

et 70°C.

- [0205] 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 0,3 MPa par rapport à la pression de l'étape b). De préférence, la pression de l'étape d2) est la pression de l'étape b) diminuée des pertes de charges. Le fait d'opérer au moins une partie de l'étape d2) de séparation à une pression sensiblement identique à la pression opératoire de l'étape b) facilite par ailleurs le recyclage d'hydrogène contenu dans l'effluent gazeux.
- [0206] L'étape de séparation d2) peut aussi être effectuée à une pression inférieure à la pression de l'étape b).
- [0207] L'étape de séparation d2) 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 d2) précédente.
- [0208] L'étape d2) 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. L'étape d2) de séparation peut par exemple comprendre une colonne de stripage de l'eau acide (aussi appelé « sour water stripper » selon la terminologie anglo-saxonne) de l'effluent aqueux soutiré, une colonne de lavage de gaz acides pour purifier le gaz riche en hydrogène avant recyclage, une colonne de stabilisation de l'effluent liquide lavé pour éliminer les gaz dissous.
- [0209] De préférence, l'étape d2) est mise en œuvre avec un seul séparateur (ballon). L'étape de séparation d2) est de préférence 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 d2) 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).

Etape e) de fractionnement (optionnelle)

- [0210] 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 d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou de tout ou partie, de manière préférée de la totalité, de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes a) et c), pour obtenir au moins un

flux gazeux, une coupe naphta et au moins une coupe distillats moyens.

- [0211] On entend par « coupe naphta » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition généralement inférieur ou égal à 175°C, en particulier entre 80 et 175°C.
- [0212] On entend par « coupe distillats moyens » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition généralement supérieur à 175°C. La coupe lourde peut inclure des distillats moyens telles qu'une coupe diesel et/ou une coupe kérosène. Elle peut aussi comprendre des composés plus lourds.
- [0213] Selon la destination ou l'utilisation des coupes issues de l'étape e) de fractionnement, l'homme du métier ajustera les points de coupes dans les opérations de stripage et/ou de distillation. Par exemple, il peut être nécessaire d'ajuster le point final de la coupe naphta à 150, 175 ou 200°C, voire 250°C.
- [0214] L'étape e) permet en particulier d'éliminer les gaz dissous dans l'effluent liquide hydrotraité, comme par exemple de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures légers ayant 1 à 4 atomes de carbone.
- [0215] L'étape e) optionnelle de fractionnement est avantageusement opérée à une pression inférieure ou égale à 1,0 MPa abs., de préférence entre 0,1 et 1,0 MPa abs.
- [0216] Selon un mode de réalisation, l'étape e) 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. 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 naphta est avantageusement soutirée du ballon de reflux, en flux liquide. La coupe distillats moyens est avantageusement soutirée en fond de colonne de stripage.
- [0217] Selon un autre mode de réalisation, l'étape e) peut être opérée dans une section comprenant un ou plusieurs ballon(s) séparateur(s). On utilisera avantageusement au moins un ballon séparateur dit basse pression à basse température afin d'éliminer les gaz dissous dans l'effluent liquide hydrotraité.
- [0218] Selon d'autres modes de réalisation, l'étape e) de fractionnement peut mettre en œuvre une colonne de stripage ou un séparateur ballon suivie d'une colonne de distillation ou uniquement une colonne de distillation.
- [0219] La coupe naphta et la coupe distillats moyens, 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 desdites 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, par exemple une unité de stockage naphta, une unité de stockage diesel ou une unité de stockage kérosène, issu de charges pétrolières conventionnelles.

- [0220] Selon un mode préféré, la coupe naphta, tout ou partie, est envoyée vers une unité de vapocraquage, tandis que la coupe distillats moyens est envoyée dans une étape f) d'hydrocraquage et/ou envoyée vers une unité de stockage carburant.
- [0221] Dans un mode de réalisation particulier, l'étape optionnelle e) de fractionnement peut permettre d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta (comprenant généralement des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C, de préférence entre 80 et 175°C), et une coupe distillats moyens (comprenant généralement des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C et inférieur à 385°C), et une coupe hydrocarbonée lourde (comprenant généralement des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 385°C). 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 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 vers l'étape d'hydrocraquage f) lorsqu'elle est présente, soit encore être recyclée ; la coupe lourde peut quant à elle être envoyée, au moins en partie, vers une unité de vapocraquage, ou être envoyée dans l'étape d'hydrocraquage lorsqu'elle est présente.
- [0222] Dans un autre mode de réalisation particulier, l'étape optionnelle e) de fractionnement peut permettre d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta (comprenant généralement 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 généralement des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C et inférieur ou égale à 280°C), une coupe diesel (comprenant généralement des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 280°C et inférieur à 385°C) et une coupe hydrocarbonée lourde (comprenant généralement des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 385°C). 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 conventionnelles, soit être recyclées. Les coupes diesel et/ou kérosène peuvent aussi être envoyées dans l'étape f) d'hydrocraquage lorsqu'elle est présente. La coupe lourde peut quant à elle être envoyée, au moins en partie, vers une unité de vapocraquage, ou être envoyée dans l'étape f) d'hydrocraquage lorsqu'elle est présente.
- [0223] Dans un autre mode de réalisation particulier la coupe naphta issue de l'étape e) est fractionnée en une coupe naphta lourde (comprenant généralement des composés ayant un point d'ébullition entre 80 et 175°C) et une coupe naphta légère (comprenant géné-

ralement 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 g) de vapocraquage décrite ci-dessous.

- [0224] Lorsque la teneur en huile de pyrolyse de pneus est importante dans la charge (i.e. supérieure à 50% poids de la charge), la coupe naphta issue du procédé selon l'invention peut aussi être envoyée dans une unité de reformage catalytique. En effet, la forte teneur en aromatiques dans les huiles de pyrolyse de pneus permet d'obtenir une coupe naphta très aromatique et naphtéénique qui présente un indice d'octane élevé (RON/MON élevés (RON= Research Octane Number et Motor Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne)).
- [0225] Le ou les effluents gazeux issu(s) de l'étape e) 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 g) de vapocraquage de manière à accroître le rendement global en oléfines.

Etape f) d'hydrocraquage (optionnelle)

- [0226] Selon une variante, le procédé de l'invention peut comprendre une étape f) d'hydrocraquage avec au moins une partie dudit effluent issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou avec au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou encore avec au moins une partie de la coupe distillats moyens issue de l'étape e) de fractionnement.
- [0227] Avantageusement, l'étape f) 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. D'autres réactions, comme l'hydrogénation des oléfines, des aromatiques, l'hydrodémétallation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation, etc. peuvent se poursuivre.
- [0228] Les composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C contiennent par rapport à des composés plus légers, plus de composés naphtééniques, 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.

- [0229] Ainsi, le procédé de l'invention peut comprendre une étape f) d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie dudit effluent issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou par au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou encore par au moins une partie de la coupe distillats moyens issue de l'étape e) de fractionnement et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 450°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹ pour obtenir un premier effluent hydrocraqué.
- [0230] Ainsi, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est avantageusement mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 480°C, de préférence entre 320 et 450°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 Mpa abs., de préférence entre 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 f) est avantageusement comprise entre 80 et 2000 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge fraîche qui alimente l'étape f), et de préférence entre 200 et 1800 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge fraîche qui alimente l'étape f). Les définitions de la température moyenne (WABT), de la VVH et de la couverture en hydrogène correspondent à celles décrites ci-dessus.
- [0231] Avantageusement, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est mise en œuvre à une pression équivalente à celle utilisée dans la section réactionnelle de l'étape b) d'hydrogénation ou de l'étape c) d'hydrotraitement.
- [0232] Avantageusement, ladite étape f) 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) comprenant chacun au moins un, et de préférence pas plus de dix, catalyseur(s) d'hydrocraquage.
- [0233] La section réactionnelle d'hydrocraquage mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe peut fonctionner à courant descendant ou ascendant de gaz et de liquide.
- [0234] L'effluent hydrocraqué peut au moins en partie être recyclé dans les étapes b), c), d) ou e).
- [0235] L'étape d'hydrocraquage peut être effectuée en une (étape f) ou deux étapes (étape f et f')). Lorsqu'elle est effectuée en deux étapes, on effectue une séparation de l'effluent

issue de la première étape d'hydrocraquage f) 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 f') d'hydrocraquage comprenant une deuxième section réactionnelle d'hydrocraquage dédiée, différente à la première section réactionnelle d'hydrocraquage f). Cette configuration est particulièrement adaptée lorsqu'on souhaite produire uniquement une coupe naphta.

- [0236] La deuxième étape d'hydrocraquage f') 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 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 20,0 Mpa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, 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.
- [0237] Ladite deuxième étape d'hydrocraquage est de préférence 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) comprenant chacun au moins un, et de préférence pas plus de dix, catalyseur(s) d'hydrocraquage.
- [0238] 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, et supérieures à 15% poids et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95% poids. Lorsque le procédé est 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 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 le débit d'alimentation de l'étape f') et le débit de la charge de l'étape b), préférentiellement ce ratio est

compris entre 0,2 et 4, de manière préférée entre 0,5 et 2,5.

- [0239] L'effluent hydrocraqué de la deuxième étape d'hydrocraquage f') peut au moins en partie être recyclé dans les étapes b), c), d) ou e).
- [0240] La ou les étape(s) d'hydrocraquage ne permet(tent) ainsi pas forcément de transformer tous les composés hydrocarbonés de la coupe distillats moyens en composés hydrocarbonés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 175°C (coupe naphtha). Après l'étape de fractionnement e), il peut rester donc une proportion plus ou moins importante de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 175°C. Au moins une partie de cette coupe non convertie peut être introduite dans une deuxième étape d'hydrocraquage f'). 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.
- [0241] Conformément à l'invention, la ou les étape(s) d'hydrocraquage opère(nt) en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage.
- [0242] 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 éventuellement au moins une matrice liante. La fonction acide est apportée par des supports de grande surface (150 à 800 m²/g généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les aluminés halogénés (chlorés ou fluorés notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-aluminés amorphes et les zéolithes. La fonction hydro-déshydrogénante est apportée par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et/ou au moins un métal du groupe VIII.
- [0243] 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 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.
- [0244] 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 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.

- [0245] 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 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 MoO_3 et WO_3 respectivement.
- [0246] 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 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).
- [0247] 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 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.
- [0248] De préférence, la silice-alumine contient plus de 50% poids d'alumine, de préférence plus de 60% poids d'alumine.
- [0249] 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.
- [0250] 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.
- [0251] 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.
- [0252] 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.
- [0253] Un autre catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du tungstène, de l'alumine et de la silice-alumine.
- [0254] 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.

- [0255] Ledit catalyseur d'hydrocraquage est par exemple sous forme d'extrudés.
- [0256] 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 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.
- [0257] Selon un autre aspect de l'invention, les catalyseurs d'hydrocraquage tels que décrits plus haut comprennent en outre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre tel que décrit ci-dessus (catalyseur additif).
- [0258] Ledit effluent hydrocarboné ou le(s)dite(s) coupe(s) hydrocarboné(s) ainsi obtenu(s) par traitement selon le procédé de l'invention, présente(nt) une composition compatible avec les spécifications d'une charge en entrée d'une unité de vapocraquage. En particulier, la composition de l'effluent hydrocarboné ou le(s)dite(s) coupe(s) hydrocarboné(s) issu(s) du procédé 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 ppm poids et de manière préférée inférieure ou égale à 0,8 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
 - une teneur en élément fer (Fe) inférieure ou égale à 200 ppb poids,
 - la teneur en soufre est inférieure ou égale à 500 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 200 ppm poids,
 - la teneur en azote est inférieure ou égale à 100 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm poids, de manière préférée inférieure ou égale à 10 ppm poids, et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 5 ppm poids
 - la teneur totale en élément chlore est inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1,0 ppm poids,
 - 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 égale à 0,1% poids.
 - la teneur en mercure est inférieure ou égale à 5 ppb poids, de préférence inférieure à 3 ppb poids.
- [0259] 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.

[0260] Le procédé selon l'invention permet donc de traiter les huiles de pyrolyse pour obtenir au moins un effluent qui peut être injecté, en tout ou partie, dans au moins une unité de vapocraquage.

Etape g) de vapocraquage (optionnelle)

[0261] Au moins une partie de l'effluent issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c) et/ou encore au moins l'une des coupes hydrocarbonées liquides issue(s) de l'étape e) de fractionnement optionnelle, peut être en tout ou partie envoyé vers une étape g) de vapocraquage.

[0262] De manière avantageuse, le ou les effluent(s) gazeux issu(s) de l'étape d) de séparation et/ou e) de fractionnement et contenant de l'éthane, du propane et du butane, peut (peuvent) en tout ou partie être également envoyé vers l'étape g) de vapocraquage.

[0263] Ladite étape g) 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 g) de vapocraquage et après la séparation (ou le fractionnement). 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 g). De préférence, l'étape g) optionnelle est réalisée dans plusieurs fours de pyrolyse en parallèle de manière à adapter les conditions opératoires aux différents flux alimentant l'étape g) notamment issus de l'étape e), et aussi à gérer les temps de décockage des tubes. Un four comprend un ou plusieurs tubes disposés en parallèle. Un four peut également désigner un groupe de fours opérant en parallèle. Par exemple, un four peut être dédié au craquage de la coupe distillats moyens.

[0264] Les effluents des différents fours de vapocraquage sont généralement recombinaés avant séparation en vue de constituer un effluent. Il est entendu que l'étape g) 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 plus lourde. Des colonnes permettent de

séparer les différents constituants de la fraction légère de fractionnement afin de récupérer au moins une coupe riche en éthylène (coupe C2) et une coupe riche en propylène (coupe C3) et éventuellement une coupe riche en butènes (coupe C4). Les réacteurs catalytiques permettent notamment de réaliser des hydrogénations des coupes C2, C3 voire C4 et de l'essence de pyrolyse. Les composés saturés, notamment les composés saturés ayant 2 à 4 atomes de carbone sont avantageusement recyclés vers les fours de vapocraquage de manière à accroître les rendements globaux en oléfines.

- [0265] Cette étape g) 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.

Etape (optionnelle) d'adsorption de métaux lourds

- [0266] Tout effluent gazeux et/ou tout effluent liquide issu(s) d'au moins une des étapes de séparation d) ou de l'étape e) de fractionnement, peut être soumis à une étape optionnelle d'adsorption de métaux lourds.
- [0267] 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 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 e), dans une étape ayant des spécifications en impuretés métalliques sévères, telle qu'une étape de vapocraquage.
- [0268] 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, 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.
- [0269] Ladite étape optionnelle d'adsorption est avantageusement mise en œuvre à une tem-

pérature 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.

- [0270] 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.
- [0271] Selon une variante, ladite étape optionnelle d'adsorption est mise en œuvre dans une section d'adsorption opérée en présence d'au moins un adsorbant comprenant un support poreux, et éventuellement au moins une phase active qui peut être à base de soufre sous la forme élémentaire, ou sous la forme de sulfure métallique ou d'oxyde métallique, ou encore sous forme métallique sous forme élémentaire.
- [0272] Le support poreux peut être indifféremment choisi parmi les familles des aluminés, des silices-aluminés, des silices, des zéolithes et/ou des charbons actifs. Avantageusement, le support poreux est à base d'alumine
- [0273] 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.
- [0274] 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.

METHODES D'ANALYSE UTILISEES

- [0275] Les méthodes d'analyses et/ou normes utilisées pour déterminer les caractéristiques des différents flux en particulier de la charge à traiter et des effluents, sont connues de l'Homme du métier. Elles sont en particulier listées ci-dessous à titre de renseignements. D'autres méthodes réputées équivalentes peuvent aussi être utilisées, notamment des méthodes équivalentes IP, EN ou ISO :

[0276] [Tableaux1]

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

[0277] (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

[0278] La mention des éléments référencés dans les Figures 1 à 4 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 4. Les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

[0279] Les figures 1 et 2 se réfèrent au mode de réalisation selon lequel l'étape d) de sé-

paration est effectuée après l'étape c) d'hydrotraitement.

[0280] Les figures 3 et 4 se réfèrent au mode de réalisation selon lequel l'étape d) de séparation est effectuée entre l'étape d'hydrogénation b) et l'étape c) d'hydrotraitement.

[Fig 1]

[0281] La [Fig.1] représente le schéma d'un mode de réalisation particulier du procédé de la présente invention, comprenant :

- [0282] - une étape a) d'hydrogénation sélective (optionnelle) d'une charge 1 comprenant au moins 5 % poids d'une huile de pyrolyse de pneus par rapport au poids total de la charge, ladite huile de pyrolyse de pneus ayant une teneur en soufre comprise entre 2000 et 10000 ppm poids par rapport au poids total de l'huile, en présence d'un gaz riche en hydrogène 2, pour obtenir un effluent hydrogéné sélectivement 3 ;
- [0283] - une étape b) d'hydrogénation dudit effluent hydrogéné sélectivement 3 issu de l'étape a) en présence d'un gaz riche en hydrogène 4 et éventuellement d'une amine apportée par le flux 5 et éventuellement d'un agent sulfurant par le flux 6, pour obtenir un effluent hydrogéné 7 ;
- [0284] - une étape c) hydrotraitement alimentée par l'effluent hydrogéné 7 issu de l'étape b) d'hydrogénation et par un flux d'un gaz riche en hydrogène 8, pour obtenir un effluent hydrotraité 9 ;
- [0285] - une étape d) de séparation alimentée par l'effluent 9 issu de l'étape c) d'hydrotraitement et en présence d'une solution aqueuse 12 pour obtenir au moins un effluent gazeux 13, un effluent aqueux 14 et un effluent hydrocarboné 15.

[Fig 2]

[0286] La [Fig.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 [Fig.1]. Ce schéma comprend une étape d) effectuée en deux étapes, étapes d1) et d2), puis une étape e) de fractionnement et une étape f) d'hydrocraquage en plus.

[0287] L'étape a) d'hydrogénation élective (optionnelle), l'étape d'hydrogénation b) et l'étape c) d'hydrotraitement sont effectuées telles que décrites dans la [Fig.1]. L'étape d) de séparation, effectuée en deux étapes, comprend notamment :

- [0288] - une étape d1) de séparation de l'effluent hydrotraité 9 effectuée à haute pression et haute température (HHPS) pour obtenir au moins un premier effluent gazeux 10 et un effluent liquide 11 dont une partie 11a peut être recyclée en amont de l'étape b) ou en amont de l'étape a) (non présenté),
- [0289] - une étape d2) de séparation effectuée à haute pression et basse température (CHPS) et alimentée par l'effluent gazeux 10 et l'autre partie de l'effluent liquide 11b issus de l'étape d1) et une solution aqueuse 12 et permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux 13 comprenant de l'hydrogène, un effluent aqueux 14 contenant des sels

dissous et du H₂S et l'NH₃ dissous, et un effluent hydrocarboné 15 ;

[0290] Optionnellement, on effectue une étape e) de fractionnement de l'effluent 15 permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux 16, une coupe naphta 17 et une coupe distillats moyens 18.

[0291] A l'issue de l'étape e), une partie de la coupe naphta 17 peut être envoyée vers un procédé de vapocraquage (non représentée). Une autre partie de coupe naphta 17 peut alimenter l'étape a) d'hydrogénation sélective, l'étape b) d'hydrogénation et/ou l'étape c) d'hydrotraitement (recyclage non représenté).

[0292] Dans la [Fig.2], au moins une partie de coupe distillats moyens 18 issue de l'étape e) alimente une étape f) 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 19. L'effluent hydrocraqué 20 peut être recyclé entre les étapes d1) et d2) de séparation ou encore en amont de l'étape d) de séparation (non représentée).

[Fig 3]

[0293] La [Fig.3] représente le schéma d'un mode de réalisation particulier du procédé de la présente invention, comprenant :

[0294] - une étape a) d'hydrogénation sélective (optionnelle) d'une charge 1 comprenant au moins 5 % poids d'une huile de pyrolyse de pneus par rapport au poids total de la charge, ladite huile de pyrolyse de pneus ayant une teneur en soufre comprise entre 2000 et 10000 ppm poids par rapport au poids total de l'huile, en présence d'un gaz riche en hydrogène 2, pour obtenir un effluent hydrogéné sélectivement 3 ;

[0295] - une étape b) d'hydrogénation dudit effluent hydrogéné sélectivement 3 issu de l'étape a) en présence d'un gaz riche en hydrogène 4 et éventuellement d'une amine apportée par le flux 5 et éventuellement d'un agent sulfurant par le flux 6, pour obtenir un effluent hydrogéné 7 ;

[0296] - une étape d) de séparation alimentée par l'effluent hydrogéné 7 issu de l'étape b) d'hydrogénation et en présence d'une solution aqueuse 12 pour obtenir au moins un effluent gazeux 13, un effluent aqueux 14 et un effluent hydrocarboné lavé 23 débarrassée notamment des impuretés de chlore.

[0297] - une étape c) hydrotraitement alimentée par l'effluent hydrogéné lavé 23 débarrassée notamment des impuretés de chlore issu de l'étape d) de séparation et par un flux d'un gaz riche en hydrogène 8, pour obtenir un effluent hydrocarboné hydrotraité 15.

[Fig 4]

[0298] La [Fig.4] représente le schéma d'un autre mode de réalisation particulier du procédé de la présente invention qui se base sur le schéma de la [Fig.3]. Ce schéma comprend une étape d) effectuée en deux étapes, étapes d1) et d2), puis une étape e) de fractionnement et une étape f) d'hydrocraquage en plus.

- [0299] L'étape a) d'hydrogénation sélective (optionnelle) et l'étape d'hydrogénation b) sont effectuées telles que décrites dans la [Fig.3]. L'étape d) de séparation, effectuée en deux étapes, comprend notamment :
- [0300] - une étape d1) de séparation de l'effluent hydrogéné 7 effectuée à haute pression et haute température (HHPS) pour obtenir au moins un premier effluent gazeux 21 et un effluent liquide 22 dont une partie 22a peut être recyclée en amont de l'étape b) ou en amont de l'étape a) (non présenté),
- [0301] - une étape d2) de séparation effectuée à haute pression et basse température (CHPS) et alimentée par l'effluent gazeux 21 et l'autre partie de l'effluent liquide 22b issus de l'étape d1) et une solution aqueuse 12 et permettant d'obtenir au moins un deuxième effluent gazeux 13 comprenant de l'hydrogène, un effluent aqueux 14 contenant des sels dissous et du H_2S et l' NH_3 dissous, et un effluent hydrocarboné lavé 23 ;
- [0302] - une étape c) hydrotraitement alimentée par l'effluent hydrocarboné lavé 23 débarrassée notamment des impuretés de chlore issu de l'étape d) de séparation et par un flux d'un gaz riche en hydrogène 8, pour obtenir un effluent hydrocarboné hydrotraité 15.
- [0303] Optionnellement, on effectue une étape e) de fractionnement de l'effluent hydrocarboné hydrotraité 15 permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux 16, une coupe naphta 17 et une coupe distillats moyens 18.
- [0304] A l'issue de l'étape e), une partie de la coupe naphta 17 peut être envoyée vers un procédé de vapocraquage (non représentée). Une autre partie de coupe naphta 17 peut alimenter l'étape a) d'hydrogénation sélective, l'étape b) d'hydrogénation et/ou l'étape c) d'hydrotraitement (recyclage non représenté).
- [0305] Dans la [Fig.4], au moins une partie de coupe distillats moyens 18 issue de l'étape e) alimente une étape f) 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 19. L'effluent hydrocraqué 20 peut être recyclé entre les étapes d1) et d2) de séparation ou encore en amont de l'étape d) de séparation (non représentée).
- [0306] Seules les principales étapes, avec les flux principaux, sont représentées sur les Figures 1 à 4, afin de permettre une meilleure compréhension de l'invention. Il est bien entendu que tous les équipements nécessaires au fonctionnement sont présents (ballons, pompes, échangeurs, fours, colonnes, etc.), même si non représentés. Il est également entendu que des flux de gaz riche en hydrogène (appoint ou recycle), comme décrit ci-dessus, peuvent être injectés en entrée de chaque réacteur ou lit catalytique ou entre deux réacteurs ou deux lits catalytiques. Des moyens bien connus de l'homme du métier de purification et de recyclage d'hydrogène peuvent être également mis en œuvre.

EXEMPLES

Exemple 1 (conforme à l'invention)

[0307] La charge traitée dans le procédé avec un débit de 10000 kg/h (10 T/h) est une huile de pyrolyse de pneus (c'est-à-dire comprenant 100% poids de ladite huile de pyrolyse de pneus) présentant les caractéristiques indiquées dans le tableau 2.

[0308] Tableau 2 : caractéristiques de la charge

[0309] [Tableaux2]

Propriété	Méthode	Unité	Huile de Pyrolyse de Pneus
Masse Volumique à 15°C	NF EN ISO 12185	g/cm ³	0,907
Indice de Brome	ASTM D1159	g/100g	73
MAV	IFPEN 9407	mg/g	34
S	ASTM D5453	mg/kg	4892
N	ASTM D4629	mg/kg	2720
Cl	ASTM D7536	mg/kg	6
Si	ASTM D5185	mg/kg	10
Distillation Simulée	ASTM D2887		
Point d'ébullition initial (0,50 %)		° C	87
10%		° C	173
30%		° C	243
50%		° C	302
70%		° C	363
90%		° C	440
Point d'ébullition final (99,50 %)		° C	551

[0310] La charge est mélangée avec un recycle liquide, c'est à dire une partie de l'effluent liquide issu d'un ballon chaud de l'étape d) de séparation, selon les proportions 80/20 en masse, soit 40 T/h de recycle liquide pour 10 T/h de charge. Le mélange obtenu est soumis à une étape b) d'hydrogénation réalisée dans un réacteur en lit fixe et en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation de type NiMo sur alumine dans les conditions indiquées dans le tableau 3.

[0311] *Tableau 3 : conditions de l'étape b) d'hydrogénation*

[0312] [Tableaux3]

Température entrée réacteur	°C	290
Température sortie réacteur	°C	320
Température moyenne (WABT)	°C	305
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	5,7
H ₂ /HC (couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm ³ /m ³	300
VVH (débit volumique de charge (fraiche)/volume de catalyseurs)	h ⁻¹	0,8

[0313] Les conditions indiquées dans le tableau 3 correspondent à des conditions de début de cycle.

[0314] A l'issue de l'étape b) d'hydrogénation, les taux de conversion (= (concentration initiale - concentration finale) / concentration initiale) observés sont indiqués dans le tableau 4.

[0315] *Tableau 4 : conversions des espèces lors de l'étape b) d'hydrogénation*

[0316] [Tableaux4]

Taux de conversion des dioléfinés	%	> 80
Taux de conversion des oléfinés	%	> 70
Rétention du silicium	%	> 85

[0317] L'effluent issu de l'étape b) 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.

[0318] *Tableau 5 : conditions de l'étape c) d'hydrotraitement*

[0319] [Tableaux5]

Température moyenne d'hydrotraitement (WABT)	°C	325
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	5,5
Pression Partielle d'Hydrogène Sulfuré	MPa abs	0,019
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

[0320] Les conditions indiquées dans le tableau 5 correspondent à des conditions de début

de cycle.

- [0321] L'effluent issu de l'étape c) d'hydrotraitement est soumis à une étape d) de séparation comprenant une étape d1) de séparation et une étape d2) de séparation. L'effluent issu de l'étape c) d'hydrotraitement est soumis à l'étape d1) de séparation comprend un ballon séparateur haute pression opéré à 300°C et 5,2 MPa abs. La fraction obtenue en fond du ballon chaud haute pression permet via une pompe de recycler une partie de l'effluent en entrée de l'étape b) d'hydrogénation. La fraction obtenue en tête du ballon chaud haute pression est mélangée à la partie obtenue en fond du ballon chaud haute pression qui n'est pas recyclée en entrée de l'étape b) d'hydrogénation. Ce mélange hydrocarboné est soumis à l'étape d2) de séparation dans laquelle un flux d'eau est injecté. Le mélange hydrocarboné et le flux d'eau sont ensuite traités dans une colonne de lavage des gaz acides et des ballons séparateurs pour obtenir une fraction gaz, un effluent aqueux comprenant des sels et un effluent liquide. Les rendements et qualité 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 b), exprimés en pourcentage et notés % m/m).

- [0322] *Tableau 6 : rendements et qualité des différents produits obtenus après séparation*

- [0323] [Tableaux6]

Rendement Fraction gaz (NH ₃ + H ₂ S + C1-C4)	% m/m	1,43
Rendement Fraction liquide	% m/m	100,12
Teneur en azote de la fraction liquide (ASTM D4629)	mg/kg	7
Teneur en soufre de la fraction liquide (ASTM D5453)	mg/kg	33
Teneur en chlore de la fraction liquide (ASTM D7536)	mg/kg	3
Teneur en silicium de la fraction liquide (ASTM D5185)	mg/kg	< 1

- [0324] 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.
- [0325] La charge d'huile de pyrolyse de pneus contient beaucoup de soufre (4892 ppm poids). Ce soufre qui se présente sous la forme de molécules soufrés est hydrogéné dans la section réactionnelle et se transforme en hydrogène sulfuré H₂S. Cet H₂S, sous

la forme de pression partielle d'H₂S (ppH₂S) de 0,019 MPa abs en sortie de réacteur d'hydrotraitement, participe au maintien de la phase sulfure des catalyseurs NiMo sur alumine et donc à l'activité du catalyseur. En conséquence, la perte d'activité catalytique de l'étape c) d'hydrotraitement est faible (< 1°C mois) et il n'est pas nécessaire d'injecter de l'hydrogène sulfuré ou un composé soufré comme le DMDS pour maintenir l'activité catalytique.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

[0326] La charge traitée dans le procédé avec un débit de 10000 kg/h (10 T/h) est un mélange 6 / 94 m/m d'huile de pyrolyse de pneus de l'exemple 1 et d'huile de pyrolyse de plastique (c'est-à-dire comprenant 6% poids de ladite huile de pyrolyse de pneus et 94% poids de ladite huile de pyrolyse de plastiques) présentant les caractéristiques indiquées dans le tableau 7.

[0327] Tableau 7 : caractéristiques de la charge

[0328] [Tableaux7]

Propriété	Méthode	Unité	Mélange 6/94 m/m Huile de pyrolyse de pneus et huile de pyrolyse de plastiques
Masse Volumique à 15°C	NF EN ISO 12185	g/cm ³	0,804
Indice de Brome	ASTM D1159	g/100g	50
MAV	IFPEN 9407	mg/g	12
S	ASTM D5453	mg/kg	355
N	ASTM D4629	mg/kg	965
Cl	ASTM D7536	mg/kg	88
Si	ASTM D5185	mg/kg	19
Distillation Simulée	ASTM D2887		
Point d'ébullition initial (0,50 %)		° C	60
10%		° C	134
30%		° C	198
50%		° C	267
70%		° C	330
90%		° C	397
Point d'ébullition final (99,50 %)		° C	561

[0329] La charge est mélangée avec un recycle liquide, c'est à dire une partie de l'effluent liquide issu d'un ballon chaud de l'étape d) de séparation, selon les proportions 80/20 en masse, soit 40 T/h de recycle liquide pour 10 T/h de charge. Le mélange obtenu est soumis à une étape b) d'hydrogénation réalisée dans un réacteur en lit fixe et en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation de type NiMo sur alumine dans les conditions indiquées dans le tableau 8.

[0330] *Tableau 8 : conditions de l'étape b) d'hydrogénation*

[0331] [Tableaux8]

Température entrée réacteur	°C	290
Température sortie réacteur	°C	320
Température moyenne (WABT)	°C	305
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	5,7
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

[0332] Les conditions indiquées dans le tableau 8 correspondent à des conditions de début de cycle.

[0333] A l'issue de l'étape b) d'hydrogénation, les taux de conversion (= (concentration initiale -concentration finale) / concentration initiale) observés sont indiqués dans le tableau 9.

[0334] *Tableau 9 : conversions des espèces lors de l'étape b) d'hydrogénation*

[0335] [Tableaux9]

Taux de conversion des dioléfines	%	> 85
Taux de conversion des oléfines	%	> 75
Rétention du silicium	%	> 90

[0336] L'effluent issu de l'étape b) 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 10.

[0337] *Tableau 10 : conditions de l'étape c) d'hydrotraitement*

[0338] [Tableaux10]

Température moyenne d'hydrotraitement (WABT)	°C	325
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	5,5
Pression Partielle d'Hydrogène Sulfuré	MPa abs	0,0027
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

[0339] Les conditions indiquées dans le tableau 10 correspondent à des conditions de début de cycle.

[0340] L'effluent issu de l'étape c) d'hydrotraitement est soumis à une étape d) de séparation comprenant une étape d1) de séparation et une étape d2) de séparation. L'effluent issu de l'étape c) d'hydrotraitement est soumis à l'étape d1) de séparation comprend un ballon séparateur haute pression opéré à 300°C et 5,2 MPa abs. La fraction obtenue en fond du ballon chaud haute pression permet via une pompe de recycler une partie de l'effluent en entrée de l'étape b) d'hydrogénation. La fraction obtenue en tête du ballon chaud haute pression est mélangée à la partie obtenue en fond du ballon chaud haute pression qui n'est pas recyclée en entrée de l'étape b) d'hydrogénation. Ce mélange hydrocarboné est soumis à l'étape d2) de séparation dans laquelle un flux d'eau est injecté. Le mélange hydrocarboné et le flux d'eau sont ensuite traités dans une colonne de lavage des gaz acides et des ballons séparateurs pour obtenir une fraction gaz, un effluent aqueux comprenant des sels et un effluent liquide. Les rendements et qualité des différentes fractions obtenues après séparation sont indiqués dans le tableau 11 (les rendements correspondent aux rapports des quantités massiques des différents produits obtenus par rapport à la masse de charge en amont de l'étape b), exprimés en pourcentage et notés % m/m).

[0341] *Tableau 11 : rendements et qualité des différents produits obtenus après séparation*

[0342] [Tableaux11]

Rendement Fraction gaz (NH ₃ + H ₂ S + C1-C4)	% m/m	1,19
Rendement Fraction liquide	% m/m	99,87
Teneur en azote de la fraction liquide (ASTM D4629)	mg/kg	3
Teneur en soufre de la fraction liquide (ASTM D5453)	mg/kg	8
Teneur en chlore de la fraction liquide (ASTM D7536)	mg/kg	2
Teneur en silicium de la fraction liquide (ASTM D5185)	mg/kg	< 1

[0343] 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.

[0344] La charge constituée du mélange d'huile de pyrolyse de plastiques et d'huiles de pyrolyse de pneus présente une teneur en soufre significative (355 ppm poids). Ce soufre qui se présente sous la forme de molécules soufrés est hydrogéné dans la section réactionnelle et se transforme en hydrogène sulfuré H₂S. Cet H₂S, sous la forme de

pression partielle d'H₂S (ppH₂S) de 0,0027 MPa abs en sortie de réacteur d'hydrotraitement, participe au maintien de la phase sulfure des catalyseurs NiMo sur alumine et donc à l'activité du catalyseur. En conséquence, la perte d'activité catalytique de l'étape c) d'hydrotraitement est faible (< 1°C mois) et il n'est pas nécessaire d'injecter de l'hydrogène sulfuré ou un composé soufré comme le DMDS pour maintenir l'activité catalytique.

Exemple 3 (non conforme à l'invention)

- [0345] Selon l'exemple 3, la charge traitée 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 12.
- [0346] Tableau 12 : caractéristiques de la charge

[0347] [Tableaux12]

Propriété	Méthode	Unité	Huile de Pyrolyse de Plastiques
Masse Volumique à 15°C	NF EN ISO 12185	g/cm ³	0,798
Indice de Brome	ASTM D1159	g/100 g	50
MAV	IFPEN 9407	mg/g	11
S	ASTM D5453	mg/kg	67
N	ASTM D4629	mg/kg	871
Cl	ASTM D7536	mg/kg	95
Si	ASTM D5185	mg/kg	20
Distillation Simulée	ASTM D2887		
Point d'ébullition initial (0,50 %)		° C	60
10%		° C	134
30%		° C	199
50%		° C	270
70%		° C	335
90%		° C	403
Point d'ébullition final (99,50 %)		° C	574

[0348] L'huile de pyrolyse de plastiques selon l'exemple 3 est traitée dans les mêmes conditions que de l'huile de pyrolyse de pneus selon l'exemple 1.

[0349] La charge d'huile de pyrolyse de plastiques contient très peu de soufre (67 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) de 0,0004 MPa abs en sortie de réacteur d'hydrotraitement, participe partiellement au maintien de la phase sulfure des ca-

talyseurs NiMo sur alumine. Néanmoins la ppH₂S obtenue avec cette teneur en soufre dans la charge (67 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.

Exemple 4 (non conforme à l'invention)

[0350] Selon l'exemple 4, la charge traitée est identique à l'huile de pyrolyse de plastiques traitée dans l'exemple 3. La charge selon l'exemple 4 est traitée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 mais de l'H₂S est rajouté 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 CH₄ et H₂S générant ainsi une ppH₂S suffisante pour maintenir les catalyseurs sous forme sulfure. Cette manière de faire entraîne une forte consommation de DMDS préjudiciable à l'économie du procédé.

[0351] Compte tenu de la teneur en soufre de la charge, le DMDS est injecté à une teneur de 800 ppm (teneur équivalente à 544 ppm poids de soufre) de manière à atteindre la même pression partielle d'hydrogène sulfuré que celle obtenue dans l'exemple 2, soit 0,0027 MPa abs. Pour une capacité de 10 T/h de charge traitée, cela représente une consommation de DMDS de 8,0 kg/h et donc un cout opératoire et environnemental important.

Exemple 5 (non conforme à l'invention)

[0352] Selon l'exemple 5, la charge traitée est identique à l'huile de pyrolyse de plastiques traitée dans l'exemple 3 à l'exception d'avoir une teneur en chlore très élevée (2000 ppm poids) et une teneur en azote de 700 ppm poids. L'huile de pyrolyse de plastiques selon l'exemple 5 est traitée dans les mêmes conditions que l'huile de pyrolyse de pneus selon l'exemple 3. Une injection de 16,5 kg/h d'aniline est nécessaire afin de capter tous les ions Cl.

Exemple 6 (conforme à l'invention)

[0353] Selon l'exemple 6, la charge traitée est un mélange comprenant 15 % poids d'huile de pyrolyse de pneus de l'exemple 1 (avec une teneur de 2720 ppm poids d'azote) et 85 % poids d'huile de pyrolyse de plastique de l'exemple 5 (avec une teneur de 2000 ppm poids de soufre et 700 ppm poids d'azote). La charge selon l'exemple 6 est traitée dans les mêmes conditions que la charge (100 % poids d'huile de plastiques) selon l'exemple 5. Il n'est pas nécessaire d'injecter une amine puisque l'huile de pyrolyse de pneu apporte l'azote nécessaire pour capter tous les ions Cl. De plus il n'est pas nécessaire d'injecter de l'hydrogène sulfuré ou un composé soufré comme le DMDS pour maintenir l'activité catalytique.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de traitement d'une charge comprenant au moins 5 % poids d'une huile de pyrolyse de pneus par rapport au poids total de la charge, ladite huile de pyrolyse de pneus ayant une teneur en soufre comprise entre 2000 et 10000 ppm poids par rapport au poids total de l'huile, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) optionnellement une étape d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle 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 sélective, ladite section réactionnelle d'hydrogénation sélective étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, à une température moyenne entre 100 et 280°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 10,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹, pour obtenir un effluent hydrogéné sélectivement ;
- b) 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 ou ledit effluent hydrogéné sélectivement issu de l'étape a) 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,
- c) une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ledit effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou au moins par l'effluent hydrogéné issu de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et un flux gazeux comprenant de

l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température moyenne entre 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,

d) une étape de séparation, effectuée entre les étapes b) et c) et/ou après l'étape c), ladite étape étant alimentée par l'effluent hydrogéné issue de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée dans une section de séparation, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge comprend une huile de pyrolyse de plastiques et/ou des combustibles solides de récupération.

[Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée d'une huile de pyrolyse de pneus et d'huile(s) de pyrolyse de plastiques et/ou de des combustibles solides de récupération.

[Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge comprend une huile de pyrolyse de pneus dans une teneur comprise entre 5 et 99 % poids et une huile de pyrolyse de plastiques et/ou des combustibles solides de récupération dans une teneur comprise entre 1 et 95 % poids par rapport au poids total de la charge.

[Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape d) de séparation comprend les étapes suivantes :

d1) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrogéné issu de l'étape b) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou par l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), ladite étape étant opérée à une température supérieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium et à une pression sensiblement identique à la pression de l'étape b) pour obtenir au moins un premier effluent gazeux et un effluent liquide dont une partie est éventuellement recyclée, en tant qu'effluent recyclé, en amont de l'étape b),

d2) une étape de séparation, alimentée par le premier effluent gazeux et éventuellement au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape

d1), et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température inférieure à la température de précipitation des halogénures d'ammonium et à une pression sensiblement identique ou inférieure à la pression de l'étape b), pour obtenir au moins un deuxième effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape d1) est opérée à une température comprise entre 200 et 450°C et l'étape d2) est opérée à une température supérieure ou égale à 20°C et inférieure à 200°C.

[Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins une étape de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse de pneus, 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 d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape de stripage gazeux.

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape e) de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou de tout ou partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), pour obtenir au moins un flux gazeux, une coupe naphta et au moins une coupe distillats moyens.

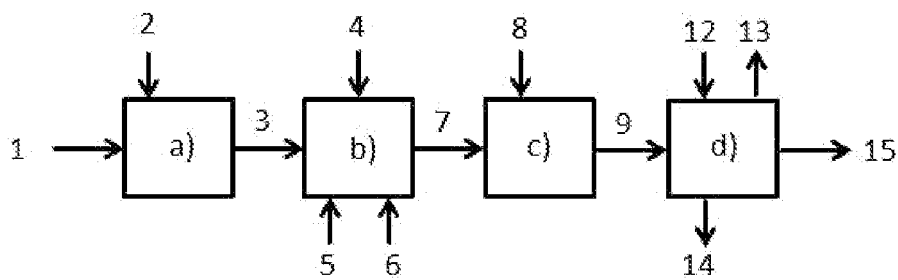
[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins une étape f) d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou par au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c), et/ou encore par au moins une partie de la coupe distillats moyens issue de l'étape e) de fractionnement et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 450°C, une pression partielle

- d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h⁻¹ pour obtenir un premier effluent hydrocraqué.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit catalyseur d'hydrogénation de l'étape b) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant soit au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB, soit au moins un élément du groupe VIII.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit un catalyseur d'hydrotraitement de l'étape c) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape d) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée après l'étape c), et/ou au moins une partie de l'effluent hydrotraité issu de l'étape c) lorsque l'étape d) de séparation est effectuée entre les étapes b) et c) et/ou encore au moins l'une des coupes issue(s) de l'étape e) de fractionnement est envoyé vers une étape g) 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.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant l'étape a) d'hydrogénation sélective.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit catalyseur d'hydrogénation sélective de l'étape a) comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges, et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB.
- [Revendication 15] Produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.
- [Revendication 16] Produit selon la revendication 15, lequel 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

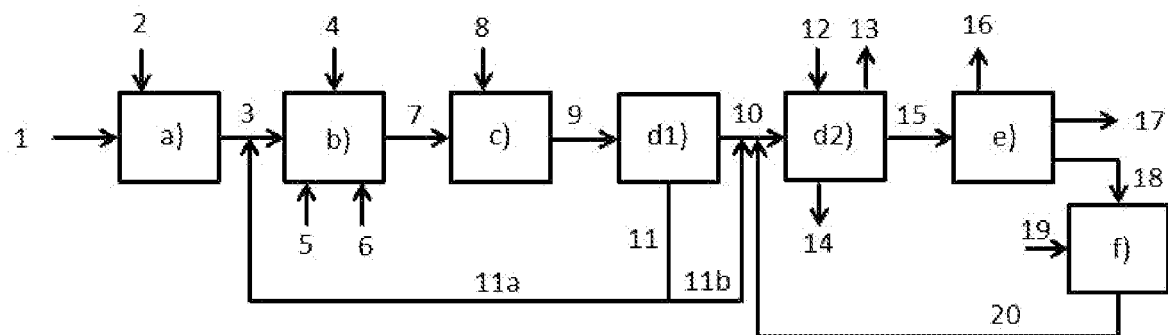
- une teneur en élément silicium inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, et/ou
- ou
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 100 ppm poids, et/ou
- une teneur en azote inférieure ou égale à 100 ppm poids, et/ou
- une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids, et/ou
- une teneur en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

[Revendication 17] Produit selon les revendications 15 et 16 comprenant une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 1 et 70 % poids.

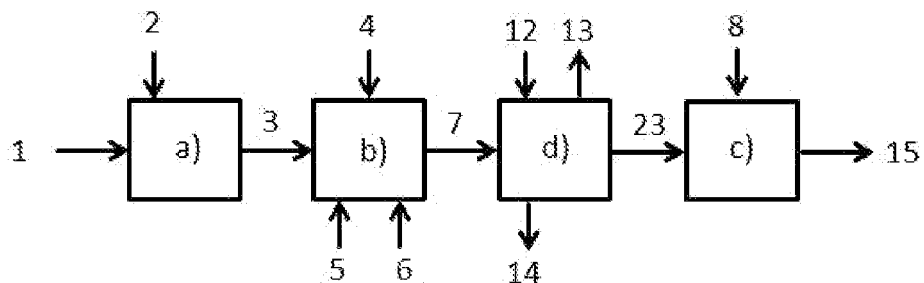
[Fig. 1]



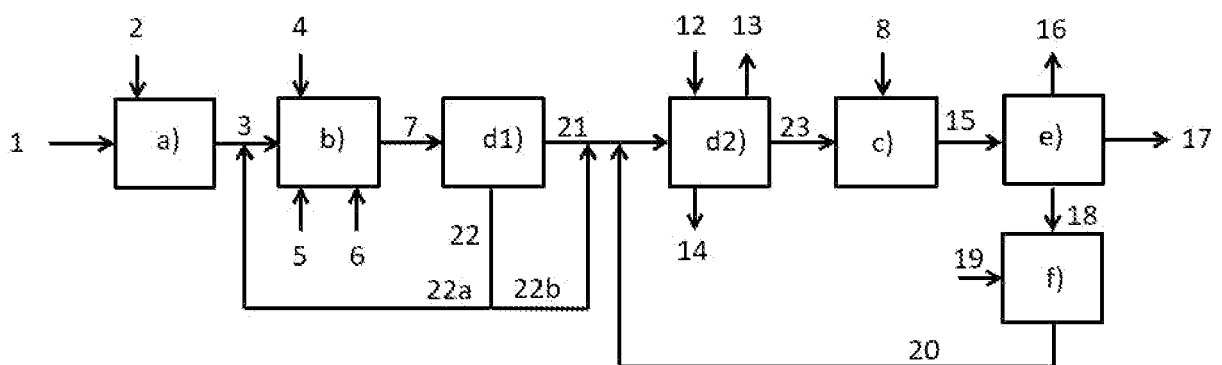
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 922148
FR 2309631

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X, D	WO 2022/144235 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]; REPSOL SA [ES]) 7 juillet 2022 (2022-07-07) * page 8, ligne 11 – ligne 14; revendications 1, 9, 10, 13–15, 17, 18; tableau 2 * * page 9, ligne 3 – ligne 17 * -----	1–17	C10G 45/00 C10G 69/08
X	WO 2023/073018 A1 (TOPSOE AS [DK]) 4 mai 2023 (2023-05-04) * page 11, ligne 32 – page 12, ligne 5; revendications 1, 3, 10, 11, 13; figure 1; tableau 7 * * page 13, ligne 1 – ligne 28 * * page 15, ligne 20 – page 16, ligne 25 * -----	1–17	
X	WO 2022/144505 A1 (NESTE OYJ [FI]) 7 juillet 2022 (2022-07-07) * page 1, ligne 28 – ligne 30; revendications 12, 13 * * page 23, ligne 5 – ligne 9 * * page 25, ligne 2 – ligne 9 * -----	15–17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 mars 2024		Deurinck, Patricia	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2309631 FA 922148**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-03-2024**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022144235 A1	07-07-2022	AU 2021411704 A1	06-07-2023	
		BR 112023011561 A2	17-10-2023	
		CA 3200635 A1	07-07-2022	
		CN 116710540 A	05-09-2023	
		EP 4271784 A1	08-11-2023	
		FR 3118629 A1	08-07-2022	
		IL 304051 A	01-08-2023	
		JP 2024502332 A	18-01-2024	
		KR 20230128045 A	01-09-2023	
		TW 202235595 A	16-09-2022	
		US 2024059977 A1	22-02-2024	
		WO 2022144235 A1	07-07-2022	

WO 2023073018 A1	04-05-2023	AUCUN		

WO 2022144505 A1	07-07-2022	CA 3195418 A1	07-07-2022	
		CA 3197588 A1	07-07-2022	
		CN 116745387 A	12-09-2023	
		CN 116761870 A	15-09-2023	
		EP 4271771 A1	08-11-2023	
		EP 4271772 A1	08-11-2023	
		FI 20206383 A1	01-07-2022	
		FI 20216366 A1	01-07-2022	
		JP 2024501716 A	15-01-2024	
		KR 20230093048 A	26-06-2023	
		KR 20230122657 A	22-08-2023	
		US 2023227732 A1	20-07-2023	
		US 2023272288 A1	31-08-2023	
		WO 2022144495 A1	07-07-2022	
		WO 2022144505 A1	07-07-2022	
