

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.12.19.

30 Priorité : 21.12.18 FI 20186124.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.06.20 Bulletin 20/26.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : NESTE OYJ SOCIETE DE DROIT
FINLANDAIS — FI.

72 Inventeur(s) : TOUKONIITTY Blanka, MALM Annika
et PAASIKALLIO Ville.

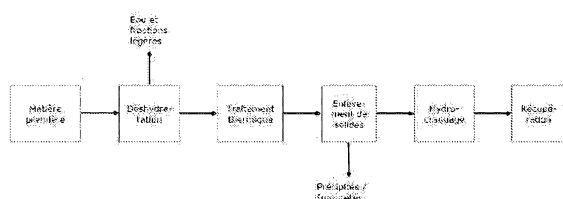
73 Titulaire(s) : NESTE OYJ SOCIETE DE DROIT FIN-
LANDAIS.

74 Mandataire(s) : PRUGNEAU-SCHAUB.

54 Procédé de valorisation d'huiles usagées.

57 La présente convention concerne un procédé compre-
nant les étapes consistant à soumettre une matière pre-
mière ayant une teneur en oxygène d'au plus 5,0 % en
poids (sur une base sèche) à un traitement thermique, sé-
paré des solides du matériau traité thermiquement pour pro-
duire une charge appauvrie en métal, soumettre la charge
appauvrie en métal, facultativement ensemble avec une co-
charge, à un hydrocraquage et récupérer au moins une frac-
tion hydrocarbonée en ébullition dans la plage de carburant
liquide à partir du matériau hydrocraqué.

Figure à publier: Fig. 1



Description

Titre de l'invention : ProcÉdÉ de valorisation d'huiles usagÉes

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de production de composants de carburant à partir d'huiles usagées, un composant de carburant pouvant être obtenu par le procédé et l'utilisation du composant de carburant.

Technique antérieure

[0002] La mobilité et les moyens logistiques sont une partie importante de la vie, de l'économie et de la société d'aujourd'hui. Pour satisfaire les besoins croissants en énergie en matière de circulation et de transport, il est important de rechercher des solutions de carburant durables. Décarboniser le secteur du transport est un défi majeur, et les carburants fossiles doivent lentement être remplacés par des carburants plus durables. Un carburant liquide a des bénéfices par comparaison à des gaz et à de l'électricité dans des solutions de circulation du fait d'infrastructures et de moyens logistiques existant dans le domaine des carburants. La teneur énergétique de carburants liquides est également supérieure, ce qui est essentiel puisque l'énergie doit être embarquée dans des véhicules.

[0003] En plus des biocarburants, il y a un intérêt croissant envers l'utilisation de matériaux d'origine fossile recyclés telle que des huiles lubrifiantes usagées (ULO) ou d'autres huiles usagées pour la production de carburants de transport. Contrairement à la plupart des liquides dérivés de biomasse, l'ULO et d'autres huiles usagées d'origine fossile ont un bénéfice distinct en ce sens qu'elles contiennent très peu d'oxygène. D'autre part, l'ULO et d'autres huiles usagées contiennent une pluralité d'autres impuretés (métaux, phosphore, silicium, chlore) qui proviennent principalement des additifs qui ont été utilisés lors du processus de production. Cependant, les hydrocarbures qui sont contenus dans des matériaux d'origine fossile recyclés, comme l'ULO et d'autres huiles usagées, sont grandement paraffiniques, et ils tombent dans une plage de point d'ébullition qui est adaptée pour un craquage catalytique. Les huiles usagées, telles que celles existant jusqu'à présent, offrent une alternative pour des charges de craquage habituelles, comme du gasoil sous vide (VGO).

[0004] De plus, après un démarrage en 2020 au sein de l'Union européenne, la nouvelle directive sur les énergies renouvelables (RED II) peut inclure une certaine forme d'incitations pour des carburants de transport préparés à partir de charges recyclées d'origine fossile. Ainsi, même si l'ULO et d'autres huiles usagées sont une matière première présentant des défis importants en termes de purification, elles sont considérées comme une charge de raffinage alternative avec un bon potentiel. Un

premier procédé de purification d'huiles usagées est une distillation ; elle sépare simultanément la plupart des impuretés métalliques/du phosphore et les hydrocarbures les plus lourds dans les fonds de distillation, en restituant ainsi les distillats résultants sous une forme utilisable plus facilement.

- [0005] Une approche en variante pour valoriser des huiles usagées, telles que l'ULO, consiste à raffiner les hydrocarbures en des composants d'huile de base, par exemple par hydrotraitement, et ensuite à les utiliser dans la formulation de nouveaux lubrifiants. Dans cette approche, il est essentiel d'éviter le craquage de chaînes hydrocarbonées d'huile de base pendant une purification et un hydrotraitement. Du fait de ceci, des technologies de distillation qui sont particulièrement adaptées pour des matériaux thermiquement instables sont souvent utilisées pour fractionner de l'ULO.
- [0006] En outre, le document US 4 512 878 A décrit un procédé pour recycler des huiles usagées comprenant une étape de maturation thermique, une étape de distillation et une étape d'hydro-raffinage.
- [0007] Le document US 4 411 774 A décrit un traitement thermique d'ULO en présence d'un produit chimique de pré-traitement pour enlever des contaminants, suivi par une filtration, et une réutilisation des liquides ainsi traités en tant qu'huiles lubrifiantes.
- [0008] Le document US 3980 551 A décrit une démétallisation d'ULO dans un réacteur à lit bouillonnant, suivie par une distillation sous vide pour produire une fraction propre et une fraction lourde contenant de la boue et des métaux.

Exposé de l'invention

- [0009] Un but de la présente invention consiste à fournir un procédé amélioré pour traiter des huiles usagées.
- [0010] Les inventeurs de la présente invention ont découvert de manière surprenante qu'une étape de traitement thermique est adaptée pour réduire la teneur en métal d'un matériau d'huile usagée dans une mesure telle que le matériau traité thermiquement, après enlèvement d'une substance solide formée pendant un traitement thermique, peut être soumis à un processus d'hydrocraquage tolérant aux métaux sans une quelconque purification supplémentaire, comme une distillation. De manière plus spécifique, les inventeurs ont trouvé qu'une matière première traitée thermiquement possède des propriétés adaptées qui lui permettraient un transfert direct dans un hydrocraquage sans un besoin supplémentaire de distillation, en améliorant ainsi significativement le rendement d'un processus de purification de pré-craquage, de même que le rendement global.
- [0011] C'est-à-dire qu'un inconvénient distinct d'une distillation, bien qu'elle fournisse un matériau assez pur, est la perte importante de matériaux hydrocarbonés dans les fonds de distillation. Cependant, bien que la majorité des métaux soient fractionnés dans les

fonds de distillation, les distillats résultants ne satisfont pas nécessairement la spécification stricte en matière de contaminants d'unités d'hydrotraitement/hydrocraquage à lit fixe. En pratique, cela signifie que des moyens de purification secondaires doivent être utilisés pour réduire davantage les concentrations en contaminant des distillats d'huiles usagées. Selon les caractéristiques de distillation de l'échantillon d'huile usagée et la méthodologie de distillation, les hydrocarbures qui sont séparés dans les fonds de distillation peuvent correspondre par exemple à un matériau de type résidu sous vide (VR), qui a un point d'ébullition $> 500^{\circ}\text{C}$, et contient des quantités importantes d'impuretés métalliques.

[0012] Ainsi, puisqu'un niveau adéquat d'enlèvement de métal peut être obtenu sans distillation, la présente invention fournit un processus qui permet un rendement exceptionnellement élevé par comparaison à des techniques habituelles utilisant une distillation pour fournir une charge adaptée pour un hydrotraitement.

[0013] Spécifiquement, la présente invention concerne un ou plusieurs des points suivants :

1. Procédé, comprenant les étapes consistant à :
soumettre une matière première à un traitement thermique (étape de traitement thermique) pour produire un matériau traité thermiquement comprenant des composants liquides et des composants solides,
séparer des solides du matériau traité thermiquement pour produire une charge appauvrie en métal,
soumettre la charge appauvrie en métal, facultativement conjointement avec une co-charge, à un hydrocraquage (étape d'hydrocraquage) pour former un matériau hydrocraqué,
récupérer au moins une fraction hydrocarbonée en ébullition dans la plage de carburant liquide à partir du matériau hydrocraqué ;
dans lequel
la matière première à une teneur en oxygène d'eau plus 5 % en poids sur une base sèche.

[0014] 2. Procédé selon le point 1, dans lequel la matière première à une teneur en oxygène, sur une base sèche, dans la plage de 0,1 % en poids à 5 % en poids, de préférence d'au plus 4 % en poids, d'au plus 3,5 % en poids, ou d'au plus 3 % en poids, et/ou d'au moins 0,2 % en poids, d'au moins 0,3 % en poids, d'au moins 0,4 % en poids ou d'au moins 0,5 % en poids.

[0015] 3. Procédé selon le point 1 ou 2, dans lequel la teneur totale en hydrogène (H) et carbone (C) dans la matière première, sur une base sèche, est d'au moins 80 % en poids, de préférence d'au moins 85 % en poids, d'au moins 90 % en poids, d'au moins 92 % en poids, d'au moins 94 % en poids, d'au moins 95 % en poids, d'au moins 96 % en poids, d'au moins 97 % en poids, d'au moins 98 % en poids, ou d'au moins 99 % en

poids.

- [0016] 4. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, comprenant en outre une étape de pré-traitement consistant à déshydrater une charge brute pour préparer la matière première.
- [0017] 5. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la charge appauvrie en métal est soumise à un hydrocraquage en même temps qu'une co-charge.
- [0018] 6. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la co-charge est une charge d'origine fossile, une charge renouvelable ou une combinaison des deux.
- [0019] 7. Procédé selon le point 6, dans lequel la charge d'origine fossile est une fraction provenant d'huile brute et/ou la charge renouvelable est un matériau dérivé d'une désoxygénation d'un matériau renouvelable.
- [0020] 8. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la teneur en métal de la charge appauvrie en métal est inférieure à la teneur en métal de la matière première.
- [0021] 9. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la teneur en métal de la charge appauvrie en métal est d'au plus 60 % en poids de la teneur en métal de la matière première, de préférence d'au plus 50 % en poids, d'au plus 40 % en poids, d'au plus 30 % en poids, d'au plus 20 % en poids, d'au plus 15 % en poids, d'au plus 10 % en poids, d'au plus 8 % en poids, d'au plus 7 % en poids, d'au plus 6 % en poids, d'au plus 5 % en poids, d'au plus 4 % en poids, ou d'au plus 3 % en poids de la teneur en métal de la matière première.
- [0022] 10. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel le traitement thermique est effectué à une température d'au moins 290°C, de préférence d'au moins 300°C, ou d'au moins 310°C.
- [0023] 11. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel le traitement thermique est effectué à une température d'au moins 320°C ou d'au moins 330°C.
- [0024] 12. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel le traitement thermique est effectué à une température d'au plus 450°C, de préférence d'au plus 400°C, d'au plus 380°C, d'au plus 370°C, d'au plus 360°C, d'au plus 350°C, d'au plus 340°C, ou d'au plus 335°C.
- [0025] 13. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel le traitement thermique est effectué pendant au moins 1 minute, de préférence au moins 2 minutes, au moins 5 minutes, au moins 10 minutes, au moins 20 minutes, au moins 30 minutes, au moins 40 minutes, au moins 50 minutes, au moins 60 minutes, au moins 80 minutes ou au moins 100 minutes.
- [0026] 14. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel le traitement thermique est effectué à une pression de 1,0 bar ou plus, de préférence de 1,2 bar ou plus, de 1,5 bar ou plus, de 2,0 bars ou plus ou de 3,0 bars ou plus.

- [0027] 15. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la matière première contient au plus 20,0 % en poids d'eau, de préférence au plus 15,0 % en poids, au plus 12,0 % en poids, au plus 10,0 % en poids, au plus 8,0 % en poids, au plus 7,0 % en poids, au plus 6,0 % en poids, au plus 5,0 % en poids, au plus 4,0 % en poids, au plus 3,0 % en poids, au plus 2,0 % en poids, au plus 1,5 % en poids, au plus 1,0 % en poids, au plus 0,7 % en poids, ou au plus 0,5 % en poids d'eau.
- [0028] 16. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'étape d'hydrocraquage est effectuée à une température dans la plage allant de 300°C à 500°C.
- [0029] 17. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'étape d'hydrocraquage est effectuée à une température d'au moins 310°C, d'au moins 320°C, d'au moins 330°C, d'au moins 340°C, ou d'au moins 350°C, et/ou d'au plus 490°C, d'au plus 480°C, d'au plus 470°C, d'au plus 460°C, d'au plus 450°C, d'au plus 440°C, ou d'au plus 430°C.
- [0030] 18. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la charge appauvrie en métal est soumise à un hydrocraquage en présence d'un catalyseur solide.
- [0031] 19. Procédé selon le point 18, dans lequel le catalyseur solide contient au moins un métal non-noble du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB et un support.
- [0032] 20. Procédé selon le point 19, dans lequel le support comprend de la silice, de l'aluminium ou de l'argile.
- [0033] 21. Procédé selon le point 18 ou 19, dans lequel le support comprend un composant d'acide de Brönsted.
- [0034] 22. Procédé selon le point 21, dans lequel le composant d'acide de Brönsted est une zéolithe ou de la silice-alumine amorphe.
- [0035] 23. Procédé selon le point 22, dans lequel la zéolithe est une Y-zéolithe, une bêta-zéolithe ou une quelconque autre zéolithe à cycle de 12 chaînons.
- [0036] 24. Procédé selon les points 19 à 23, dans lequel le métal non-noble du groupe VIII est Co ou Ni et le métal du groupe VIB est Mo ou W.
- [0037] 25. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la pression partielle d'hydrogène lors de l'étape d'hydrocraquage est dans la plage allant de 70 à 200 bars.
- [0038] 26. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'étape d'hydrocraquage est effectuée dans un réacteur à lit bouillonnant, un réacteur à suspension ou un réacteur à lit fixe.
- [0039] 27. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la teneur totale en métaux et phosphore dans la matière première est dans la plage allant de 500 mg/kg à 10 000 mg/kg, de préférence de 1 000 mg/kg à 8 000 mg/kg.
- [0040] 28. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la matière

première est liquide à 25°C.

- [0041] 29. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la température lors de la déshydratation est inférieure à la température (la plus élevée) lors de l'étape de traitement thermique.
- [0042] 30. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'étape d'enlèvement de composants insolubles (l'étape de séparation de solides à partir du matériau traité thermiquement) comprend au moins une parmi une centrifugation, une filtration, et une sédimentation, de préférence au moins une centrifugation.
- [0043] 31. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'étape de traitement thermique est effectuée pendant 100 heures ou moins, de préférence 50 heures ou moins, 40 heures ou moins, 30 heures ou moins, 20 heures ou moins, 10 heures ou moins, ou 5 heures ou moins.
- [0044] 32. Procédé selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel un additif d'enlèvement de métal est mélangé avec la matière première à l'avance ou lors de l'étape de traitement thermique, l'additif d'enlèvement de métal étant de préférence au moins un sélectionné dans le groupe consistant en le sulfate d'ammonium, le bisulfate d'ammonium, le phosphate de diammonium, le dihydrogénophosphate d'ammonium, l'hydrogénophosphate de calcium, l'acide phosphorique, le sulfate de magnésium, le sulfate de calcium, le sulfate d'aluminium, et le sulfate de sodium.
- [0045] 33. Composant de carburant pouvant être obtenu par le procédé selon l'une l'un quelconque des points précédents.
- [0046] 34. Composant de carburant selon le point 33, comprenant la fraction hydrocarbonée récupérée, dans lequel la fraction est de préférence une fraction en ébullition dans la plage d'essence, ou une fraction en ébullition dans la plage de distillat intermédiaire.
- [0047] 35. Utilisation de la fraction hydrocarbonée récupérée pouvant être obtenue par le procédé selon l'un quelconque des points 1 à 32 pour produire un carburant ou un composant de carburant.
- [0048] La teneur en oxygène dans la matière première peut être déterminée par analyse élémentaire. Dans la présente invention, la teneur en oxygène est déterminée sur une base sèche de la matière première (à l'exclusion de l'eau, s'il y en a dans la matière première).

Brève description du dessin

- [0049] [fig.1] La figure 1 est une illustration schématique du processus selon la présente invention.

Description détaillée de la présente invention

- [0050] La présente invention a maintenant être expliquée en détail en se reportant à des modes de réalisation spécifiques. Il convient de noter que toute caractéristique des

modes de réalisation peut être combinée avec toute caractéristique d'un autre mode de réalisation pour autant qu'une telle combinaison ne résulte pas en une contradiction.

[0051] La présente invention concerne un procédé comprenant une étape de traitement thermique, une étape de séparation de solides, une étape d'hydrocraquage et une étape de récupération. L'étape de traitement thermique est une étape consistant à soumettre une matière première à un traitement thermique afin de produire un matériau traité thermiquement comprenant des composants liquides et des composants solides. La matière première a une teneur en oxygène d'au plus 5 % en poids sur une base sèche (c'est-à-dire, à l'exclusion de l'eau). L'étape de séparation de solides est une étape consistant à séparer des solides du matériau traité thermiquement afin de produire une charge appauvrie en métal. L'étape d'hydrocraquage est une étape consistant à soumettre la charge appauvrie en métal, facultativement avec une co-charge, à un hydrocraquage pour former un matériau hydrocraqué. L'étape de récupération est une étape consistant à récupérer au moins une fraction hydrocarbonée en ébullition dans la plage de carburant liquide à partir du matériau hydrocraqué.

[0052] Les présents inventeurs ont découvert de manière surprenante qu'un traitement thermique de la matière première est un enlèvement consécutif de solides suffit à fournir une charge adaptée pour des unités d'hydrocraquage tolérantes aux métaux, comme des unités d'hydrocraquage de résidus (RHC). Spécifiquement, les inventeurs ont trouvé qu'une distillation du matériau traité thermiquement n'est pas nécessaire, et ainsi que la perte importante de matériau hydrocarboné disponible dans les fonds de distillation peut être évitée.

[0053] De plus, le traitement thermique peut réduire les tendances à l'encrassement du catalyseur d'hydrocraquage, et ainsi augmenter la durée de vie du catalyseur. Sans souhaiter être lié à une quelconque théorie, il est supposé que le traitement thermique amène des composants réactifs dans la matière première à subir une réaction, et ainsi jusqu'à un matériau solide qui peut être enlevé, par exemple par filtration ou centrifugation. Il est supposé que de tels composants réactifs sont sensibles à une formation de coke (encrassement) lors de l'étape d'hydrocraquage.

[0054] La matière première de la présente invention englobe tout matériau d'origine fossile ou renouvelable (à base de biomasse) ayant une teneur en oxygène d'au plus 5 % en poids sur une base sèche. Dans un mode préféré de réalisation, la matière première est une huile usagée ou une huile usagée déshydratée. L'utilisation d'un matériau usagé (matériau utilisé préalablement) dans la présente invention fournit un processus renouvelable de ré-introduction d'un matériau carboné d'origine fossile ou renouvelable dans la filière, et réduit ainsi le besoin d'exploiter des ressources naturelles. Puisque la matière première a une teneur en oxygène d'au plus 5 % en poids, des huiles à base de biomasse non traitées, comme de l'huile végétale brute, des matières grasses et

analogues ne sont pas incluses, du fait que ces matériaux ont une teneur élevée en oxygène. Au contraire, la présente invention concerne un matériau contenant principalement des hydrocarbures de même que des contaminants, par exemple des contaminants inclus en résultat du procédé de production du matériau ou en résultat de l'utilisation principale du matériau.

- [0055] Dans la présente invention, la teneur totale en métaux (à l'exception de métalloïdes, comme Si) et en phosphore dans la matière première est de préférence dans la plage allant de 500 mg/kg à 10 000 mg/kg, de préférence de 1 000 mg/kg à 8 000 mg/kg. En d'autres termes, la matière première de la présente invention est de préférence un matériau contaminé, comme un matériau usagé. La teneur en métaux dans la matière première peut-être déterminée en utilisant par exemple une spectrométrie par émission atomique de plasma à couplage inductif basée sur la norme ASTM D5185. Aux fins de la présente invention, la teneur totale en métaux fait référence de préférence à la teneur totale (additionnée) de Al, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Sn, V, Ba, Ca, Mg, Mn, et Zn.
- [0056] Dans la présente invention, la teneur en oxygène « *sur une base sèche* » signifie que la teneur en oxygène est déterminée en supposant que la totalité de l'eau est enlevée avant de déterminer la teneur. La teneur en oxygène sur une base sèche peut être déterminée en séchant la matière première et en déterminant la teneur en oxygène (par exemple par analyse élémentaire). En variante, la teneur en oxygène sur une base sèche peut être déterminée à partir d'une matière première humide de la manière suivante :
- $$\text{Teneur en oxygène (base sèche)} = 100\% * \{(\text{teneur en oxygène totale de la matière première humide, par exemple par analyse élémentaire}) - (\text{oxygène contenu dans la matière première humide sous forme d'eau}) / \{(\text{masse de matière première humide}) - (\text{masse d'eau dans la matière première humide})\}$$
- [0057] La teneur (masse) d'eau contenue dans la matière première humide peut être déterminée par de quelconques moyens adaptés (par exemple titrage de Karl-Fisher selon ASTM D6304, ou distillation selon ASTM D95).
- [0058] La matière première peut comporter de l'huile usagée, comme de l'huile lubrifiante usagée (ULO). Spécifiquement, des huiles usages selon la présente invention comprennent de quelconques huiles de lubrification ou industrielles d'origine fossile (à base de minéral) ou renouvelable (à base de biomasse) qui sont devenues inadaptées pour l'utilisation pour laquelle elles étaient prévues à l'origine, et en particulier des huiles de moteur à combustion usagées et des huiles de boîte de vitesse, mais également des huiles lubrifiantes minérales, des huiles pour turbines et des huiles hydrauliques.
- [0059] La matière première est de préférence liquide à 25°C. Ainsi, la matière première peut être exploitée facilement et ne nécessite par un chauffage excessif pendant un stockage et/ou un transport.

- [0060] Dans le procédé de la présente invention, la matière première a de préférence une teneur en oxygène, sur une base sèche, dans la plage de 0,1 % en poids à 5,0 % en poids, de manière plus préférée d'au plus 4,0 % en poids, d'au plus 3,5 % en poids ou d'au plus 3,0 % en poids, et/ou d'au moins 0,2 % en poids, d'au moins 0,3 % en poids, d'au moins 0,4 % en poids ou d'au moins 0,5 % en poids.
- [0061] En d'autres termes, il est préférable que la matière première soit un matériau contenant uniquement de faibles quantités d'oxygène.
- [0062] En outre, il est préférable que la teneur totale en hydrogène (H) et en carbone (C) dans la matière première, sur une base sèche, soit d'au moins 80 % en poids, de préférence d'au moins 85 % en poids, d'au moins 90 % en poids, d'au moins 92 % en poids, d'au moins 94 % en poids, d'au moins 95 % en poids, d'au moins 96 % en poids, d'au moins 97 % en poids, d'au moins 98 % en poids, ou d'au moins 99 % en poids. Il est préférable que la teneur totale en hydrogène (H) et en carbone (C) dans la matière première, sur une base sèche, soit d'au moins 90 % en poids. Les teneurs en hydrogène et en carbone dans la matière première peuvent être déterminées par analyse élémentaire par exemple en utilisant ASTM D5291.
- [0063] C'est-à-dire que la matière première de la présente invention est de préférence composée de manière prédominante d'un matériau hydrocarboné (consistant en C et H) avec de faibles teneurs en hétéroatomes qui peuvent être contenus en tant qu'impuretés inorganiques et/ou sous la forme d'un matériau organique non-hydrocarboné.
- [0064] Le procédé de la présente invention en outre comprendre une étape de pré-traitement consistant à déshydrater une charge brute pour fournir la matière première. Dans un souci d'efficacité, l'étape de déshydratation n'a pas besoin d'être effectuée si le matériau devant être traité contient déjà une faible quantité d'eau, et ainsi le matériau peut être utilisé directement en tant que matière première.
- [0065] Une déshydratation peut être obtenue par un quelconque procédé chimique et/ou physique adapté. Par exemple, un absorbant ou adsorbant d'eau peut être mis en contact avec la charge brute, ou l'eau peut être enlevée thermiquement par évaporation (distillation). La température pendant la déshydratation est habituellement inférieure à celle de l'étape de traitement thermique. L'étape d'enlèvement d'eau est de préférence effectuée à une température inférieure à 150°C, de préférence de 130°C ou moins. En outre, il est préférable que la déshydratation soit effectuée sous pression ambiante de manière à maintenir l'équipement de traitement simple.
- [0066] La déshydratation de la charge brute permet une meilleure performance lors des étapes consécutives, en particulier lors de l'étape de traitement thermique. En particulier, des conditions de pression stables peuvent être obtenues en enlevant l'eau (et facultativement des composants légers supplémentaires) avant l'étape de traitement thermique.

- [0067] D'autre part, une certaine quantité d'eau peut être présente dans la matière première de la présente invention. Selon les circonstances, il peut être favorable d'utiliser une matière première contenant de l'eau sans la soumettre à une étape d'enlèvement d'eau. Dans tous les cas, la matière première de la présente invention contient de préférence au plus 20,0 % en poids d'eau, de manière plus préférée au plus 15,0 % en poids, au plus 12,0 % en poids, au plus 10,0 % en poids, ou au plus 8,0 % en poids. Des quantités encore inférieures d'eau sont souhaitables, mais peuvent provoquer des efforts supplémentaires pour enlever l'eau. Quoiqu'il en soit, la matière première peut avoir une teneur en eau d'au plus 7,0 % en poids, d'au plus 6,0 % en poids, d'au plus 5,0 % en poids, d'au plus 4,0 % en poids, d'au plus 3,0 % en poids, d'au plus 2,0 % en poids, d'au plus 1,5 % en poids, d'au plus 1,0 % en poids, d'au plus 0,7 % en poids, ou d'au plus 0,5 % en poids d'eau.
- [0068] Le procédé de la présente invention comprend une étape d'enlèvement de solides (composants insolubles) avant la mise en œuvre d'un hydrocraquage. Les composants insolubles comprennent tout ce qui est insoluble dans la phase liquide ayant été soumise au traitement thermique. Plus spécifiquement, les composants insolubles comprennent des solides particuliers, des précipités, de la boue, y compris des liquides (très) visqueux qui ne peuvent pas être mélangés avec la phase liquide (devenant la charge appauvrie en métal). En réduisant la teneur de composants insolubles (enlevant complètement les solides) avant un hydrocraquage, la tendance à l'encrassement peut être réduite, et les propriétés d'exploitation peuvent être améliorées. Des procédés pour enlever des solides comprennent, mais sans s'y limiter, une centrifugation, une infiltration et une segmentation, et il est préférable que le processus de la présente convention comprenne au moins une centrifugation comme seules étapes d'enlèvement de solides ou au moins une de multiples étapes d'enlèvement de solides.
- [0069] Dans la présente invention, la teneur en métal de la charge appauvrie en métal est inférieure à la teneur en métal de la matière première. En d'autres termes, des métaux dans la matière première s'accumulent dans les solides et sont séparés après le traitement thermique. En résultat, la teneur en métal est réduite. Dans la présente invention, la « *teneur en métaux* » n'inclut pas la teneur en métalloïdes (par exemple Si, B). En même temps, la teneur en autres contaminants (comme des métalloïdes, du phosphore, du soufre et du chlore) peut également être réduite.
- [0070] La teneur en métal de la charge appauvrie en métal est de préférence d'au plus 60 % en poids de la teneur en métal de la matière première, de préférence d'au plus 50 % en poids, d'au plus 40 % en poids, d'au plus 30 % en poids, d'au plus 20 % en poids, d'au plus 15 % en poids, d'au plus 10 % en poids, d'au plus 8 % en poids, d'au plus 7 % en poids, d'au plus 6 % en poids, d'au plus 5 % en poids, d'au plus 4 % en poids, ou

d'au plus 3 % en poids de la teneur en métal de la matière première. La teneur en métal peut être déterminée par de quelconques moyens adaptés, comme une spectroscopie atomique (par exemple AAS, AES, AFS, ICP-MS), par exemple une spectrométrie par émission atomique de plasma à couplage inductif basée sur ASTM D5185.

- [0071] Plus la teneur en métal est réduite par le traitement thermique et un enlèvement de solides consécutif, plus la charge appauvrie en métal peut être utilisée dans l'étape d'hydrocraquage consécutive sans problème d'empoisonnement de catalyseur ni d'autres effets négatifs d'obscurité métallique.
- [0072] Dans la présente invention, la température de chauffage pendant l'étape de traitement thermique est de préférence d'au moins 290°C. À cet égard, un équilibre entre la température de chauffage et le temps de chauffage (temps de séjour) influence l'efficacité du procédé de la présente invention. Généralement, plus la température de traitement thermique est basse, plus le temps de traitement thermique doit être long pour obtenir les meilleurs résultats.
- [0073] La température de traitement thermique est de préférence d'au moins 300°C ou d'au moins 310°C, et peut être d'au moins 320°C ou d'au moins 330°C.
- [0074] Il est particulièrement préférable que la température de traitement thermique soit la température la plus élevée parmi toutes les températures du procédé de la présente invention précédant l'étape d'hydrocraquage.
- [0075] Dans la présente invention, la température de traitement thermique fait référence à la température du matériau devant être traité (c'est-à-dire de la matière première).
- [0076] Si la température de traitement thermique est d'au moins 290°C, un appauvrissement considérable en métal peut être obtenu. À cet égard, si une réduction de la teneur en métal peut être obtenue même à des températures inférieures, ceci nécessite des temps de chauffage très longs qui ne sont par conséquent pas préférables. D'autre part, des températures de traitement thermique bien supérieures à 400°C ne sont habituellement pas nécessaires pour atteindre le but de la présente invention, de sorte que la température de traitement thermique est de préférence de 450°C ou moins, de manière plus préférée de 440°C ou moins. La température de traitement thermique peut en outre être de 430°C ou moins, 420°C ou moins, 410°C ou moins, 400°C ou moins, 390°C ou moins, 380°C ou moins, 370°C ou moins, 360°C ou moins, 350°C ou moins, 340°C ou moins, ou 335°C ou moins.
- [0077] La durée de traitement thermique (temps de traitement thermique/temps de séjour) influence également l'efficacité du procédé de la présente invention. De manière générale, il est préférable que l'étape de traitement thermique soit effectuée pendant au moins 1 minute de manière à obtenir une réduction de métal suffisante (formation de solides) et à permettre en outre une bonne commande du processus. Le temps de traitement thermique est de préférence d'au moins 2 minutes, d'au moins 5 minutes,

d'au moins 10 minutes, d'au moins 20 minutes, d'au moins 30 minutes, ou d'au moins 40 minutes. Le temps de traitement thermique peut en outre être d'au moins 50 minutes, d'au moins 60 minutes, d'au moins 80 minutes ou d'au moins 100 minutes. De manière générale, il n'y a pas de limite supérieure pour le temps de traitement thermique. Cependant, eu égard à l'efficacité du processus, le temps de traitement thermique ne dépasse cependant pas une limite supérieure de 100 heures ou moins, de manière plus préférée de 50 heures ou moins, 40 heures ou moins, 30 heures ou moins, 20 heures ou moins, 10 heures ou moins, ou 5 heures ou moins.

[0078] Si le traitement thermique est effectué dans un réacteur discontinu, le temps de traitement thermique correspond au temps de maintien de température. Dans un réacteur continu, le temps de traitement thermique correspond au temps de séjour.

[0079] De préférence, l'étape de traitement thermique est effectuée à une pression de 0,5 bar ou plus, de manière plus préférée de 0,8 bar ou plus, de 1,0 bar ou plus, de 1,2 bar ou plus, de 1,5 bar ou plus, de 2,0 bars ou plus, de 3,0 bars ou plus, de 4,0 bars ou plus, de 5,0 bars ou plus, de 6,0 bars ou plus, de 8,0 bars ou plus, de 10,0 bars ou plus, de 12,0 bars ou plus, ou de 14,0 bars ou plus. Une pression élevée pendant l'étape de traitement thermique peut réduire la tendance à l'évaporation et garantir ainsi un traitement thermique efficace. La pression devrait être de 200 bars ou moins, de préférence de 100 bars ou moins, de manière plus préférée de 50 bars ou moins, afin de conserver un équipement technique simple.

[0080] Sauf indication contraire, une pression à laquelle il est fait référence dans la présente invention signifie une pression absolue. Les valeurs de pression ci-dessus font référence à la pression la plus élevée survenant lors de l'étape de traitement thermique, c'est-à-dire mesurée au point/instant de pression la plus élevée. En particulier, il est préférable que le traitement thermique ne soit pas effectué sous une pression réduite, mais plutôt sous une pression ambiante ou une pression élevée. De manière spécifique, une pression plus élevée réduit la tendance à la volatilisation, et ainsi des effets de perte ou d'ébullition de produit possibles (par exemple dans des processus continus).

[0081] Un additif d'enlèvement de métal peut être présent pendant l'étape de traitement thermique. L'additif d'enlèvement de métal peut être ajouté avant le démarrage du traitement thermique et/ou peut-être ajouté pendant le traitement thermique. Des additifs d'enlèvement de métal adaptés sont ceux mentionnés dans le document US 4 411 774 A, mais ne sont pas limités à ceci. De manière spécifique, l'additif d'enlèvement de métal dans la présente invention peut être un ou plusieurs sélectionnés dans le groupe consistant en le sulfate d'ammonium, le bisulfate d'ammonium, le phosphate de diammonium, le dihydrogénophosphate d'ammonium, l'hydrogénophosphate de calcium, l'acide phosphorique et le sulfate de magnésium, et un ou plusieurs sélectionnés dans le groupe consistant en le sulfate de calcium, le

sulfate d'aluminium, et le sulfate de sodium. La quantité ajoutée totale de l'additif d'enlèvement de métal est de préférence d'au moins 0,1 % en poids, de manière plus préférée d'au moins 0,5 % en poids ou d'au moins 1,0 % en poids par rapport au poids sec de la matière première (poids total sur une base sèche). La quantité ajoutée totale fait référence à la somme des quantités de tous les additifs d'enlèvement de métal additionnés (les solvants n'étant pas inclus, s'il y en a, lesquels sont ajoutés en même temps que les additifs d'enlèvement de métal.). Si l'additif d'enlèvement de métal est un ou plusieurs sélectionnés dans le groupe consistant en le sulfate de calcium, le sulfate d'aluminium et le sulfate de sodium, la quantité ajoutée est de préférence d'au moins 2,0 % en poids, de manière plus préférée d'au moins 3,0 % en poids et de manière encore plus préférée d'au moins 4,0 % en poids afin d'améliorer la filtrabilité. Cependant, l'efficacité d'enlèvement de métal est améliorée avec une quelconque quantité (même basse) d'additif d'enlèvement de métal par comparaison à un processus n'utilisant pas du tout d'additif.

[0082] Dans la présente invention, le type d'hydrocraquage n'est pas particulièrement limité aussi longtemps qu'il peut tolérer la teneur en métal de la charge appauvrie en métal (facultativement en mélange avec une co-charge). Un processus d'hydrocraquage habituel peut être utilisé et des types de processus d'hydrocraquage applicables comprennent un hydrocraquage à lit fixe, un hydrocraquage à lit bouillonnant, et un hydrocraquage de boue.

[0083] L'hydrocraquage peut être effectué en présence d'un catalyseur solide. Le catalyseur solide peut-être un catalyseur bifonctionnel. Lors de l'utilisation d'un catalyseur, l'effet de craquage peut être obtenu à une température de craquage inférieure.

[0084] Le catalyseur solide contient de préférence au moins un métal non-noble du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB et un support. De préférence, le métal non-noble du groupe VIII et le au moins un métal du groupe VIB are sont supportés sur le support. Tout support adapté peut être utilisé, et un support comprenant de la silice, de l'alumine ou de l'argile et préféré. En outre, un support comprenant un composant d'acide de Brönsted est préféré. Le composant d'acide de Brönsted peut être de préférence une zéolithe de la silice-alumine amorphe. Une zéolithe adaptée est une Y-zéolithe, une bêta-zéolithe ou une quelconque autre zéolithe à cycle de 12 chaînons. Le métal non-noble du groupe VIII est de préférence Co ou Ni. Le métal du groupe VIB est de préférence Mo ou W. De manière préférée, les types suivants de catalyseur sont préférés, en particulier lorsqu'ils sont supportés sur un support tel que mentionné ci-dessus : Co-Mo, Co-W, Ni-Mo, Ni-W.

[0085] La température de craquage n'est pas particulièrement limitée, et toute température adaptée peut être utilisée. De manière spécifique, une température dans la plage de 300°C à 500°C peut être utilisée. La température de craquage est de préférence d'au

- moins 310°C, d'au moins 320°C, d'au moins 330°C, d'au moins 340°C, ou d'au moins 350°C. La température de craquage peut-être d'au plus 490°C, d'au plus 480°C, d'au plus 470°C, d'au plus 460°C, d'au plus 450°C, d'au plus 440°C, ou d'au plus 430°C.
- [0086] Lors de l'étape d'hydrocraquage, une pression partielle d'hydrogène lors de l'étape d'hydrocraquage est de préférence dans la plage de 70 à 200 bars.
- [0087] L'étape d'hydrocraquage peut être effectuée dans tout réacteur adapté, s'agissant de manière préférable d'un réacteur à lit bouillonnant, d'un réacteur à suspension ou d'un réacteur à lit fixe.
- [0088] La charge de l'étape d'hydrocraquage peut comprendre une ou plusieurs co-charges en plus de la charge appauvrie en métal de la présente invention. La co-charge peut-être une charge d'origine fossile, une charge renouvelable ou une combinaison des deux.
- [0089] La charge de l'étape d'hydrocraquage comporte de préférence un composant de charge renouvelable (composant de charge à base de biomasse) en tant que co-charge en plus de la charge appauvrie en métal (composant). En combinant la charge appauvrie en métal avec une charge à base de biomasse, le procédé de la présente invention peut même être encore plus durable. La matière première, et encore plus la charge appauvrie en métal produite à partir de celle-ci, comprend principalement des hydrocarbures (composés constitués d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène) et ainsi la teneur en oxygène et d'autres propriétés peuvent être ajustées de manière précise en combinant la charge à base de biomasse et la charge appauvrie en métal.
- [0090] La charge renouvelable peut être un matériau provenant d'une désoxygénation d'un matériau renouvelable.
- [0091] En outre, la charge de l'étape d'hydrocraquage peut comprendre un composant de charge d'origine fossile en plus de la charge appauvrie en métal. La charge d'origine fossile peut être une charge adaptée autre que la charge appauvrie en métal et peut être une fraction provenant d'une huile brute (par exemple une fraction provenant d'une distillation d'huile brute ou une fraction obtenue par traitement d'une huile brute). Spécifiquement, la charge d'origine fossile peut être une charge de craquage habituelle, comme du gasoil sous vide (VGO), ou des résidus sous vide (VR).
- [0092] En combinant la charge appauvrie en métal avec une autre charge (co-charges), les propriétés d'hydrocraquage peuvent être ajustées de manière précise et la distribution de produit souhaitée peut être ajustée plus facilement. De préférence, la teneur de la charge appauvrie en métal dans la charge (totale) de l'étape d'hydrocraquage est de 50 % en poids ou moins, de manière plus préférée de 40 % en poids ou moins, de 30 % en poids ou moins ou de 20 % en poids ou moins. Pour augmenter efficacement l'utilisation de composants d'huiles usagées, la teneur de la charge appauvrie en métal dans la charge de l'étape d'hydrocraquage est de préférence de 1 % en poids ou plus,

de manière plus préférée de 2 % en poids ou plus, de 5 % en poids ou plus ou de 8 % en poids ou plus. En limitant la teneur de la charge appauvrie en métal dans la charge d'hydrocraquage (globale), la teneur en métal peut être limitée tout en obtenant toujours un effet renouvelable. Une teneur en métal limitée permet une sélection de catalyseurs moins tolérants aux métaux et/ou peut améliorer la durée de vie du catalyseur.

- [0093] Le procédé de la présente invention comprend en outre une étape de récupération d'au moins une fraction hydrocarbonée provenant du matériau hydrocraqué (le produit de l'étape d'hydrocraquage/produit d'hydrocraquage). Cette étape peut être mise en œuvre en fractionnement le matériau hydrocraqué et en récupérant la au moins une fraction. Un fractionnement peut être mis en œuvre à l'aide de tous moyens connus et de préférence résulte en la production d'au moins une fraction de gamme d'essence et/ou une fraction de gamme de distillat moyen.
- [0094] La procédure de la présente invention est représentée de manière schématique sur la figure 1. Comme représenté sur la figure 1, de l'eau peut être enlevée lors d'une étape de déshydratation (facultative), et des composants insolubles (précipités) sont enlevés par exemple lors d'une étape de centrifugation. La charge appauvrie en métal résultante est ensuite soumise à un hydrocraquage.
- [0095] La présente invention concerne en outre un composant de carburant pouvant être obtenu par l'intermédiaire du procédé de la présente invention.
- [0096] Comme il est possible de le voir d'après les résultats des exemples, le procédé de la présente invention permet une production efficace de composantes carburant, en particulier dans la plage d'essence et de distillat moyen, à un rendement élevé.
- [0097] La présente invention concerne en outre l'utilisation de la fraction hydrocarbonée récupérée pour produire un carburant ou un composant de carburant.

Exemples

- [0098] La présente invention est illustrée davantage par l'intermédiaire d'exemples. Cependant, il convient de noter que la présente invention n'est pas prévue comme étant limitée aux modes de réalisation en exemples présentés dans les exemples.

Exemple 1

De l'huile lubrifiante usagée (ULO) a été utilisée en tant que matière première. L'ULO contenait 17,0 % en poids d'eau et avait une quantité élevée d'impuretés métalliques (3 181 mg/kg sur une base humide = 3 833 mg/kg sur une base sèche ; métaux détectés : Al, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Sn, V, Ba, Ca, Mg, Mn, Zn). La teneur en Si a également été détectée, et était de 84 mg/kg (base humide) et ainsi de 101 mg/kg (base sèche). La teneur en oxygène (sur une base sèche) était de 1,0 % en poids.

- [0099] L'ULO a été déshydratée dans un évaporateur rotatif à 100°C et 80 mbars. En conséquence, de l'eau (et des fractions légères) a été enlevée. L'ULO a ensuite été

soumise à un traitement thermique dans un réacteur discontinu à 320°C pendant 1 heure. La pression au début du traitement thermique était de 1 bar, et la pression a augmenté jusqu'à approximativement 23 bars en conséquence d'un chauffage dans la cuve fermée. Le matériau traité thermiquement a été refroidi jusqu'à 50°C et centrifugé à 4300 tpm pendant 30 minutes, et les parties liquides (à l'exclusion des solides et de la boue) ont été récupérées en tant que charge appauvrie en métal prête à être alimentée vers un hydrocraquage.

[0100] Le rendement des étapes de processus respectives (% en poids d'ULO d'origine) et les teneurs en métal de la matière première (ULO) et de la charge appauvrie en métal (après centrifugation) sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

[0101] [Tableaux1]

Étape de processus	Flux	Rendement (% en poids de matière première humide)	Rendement (% en poids de matière première sèche)	Métaux mg/kg (base sèche)	Si mg/kg (base sèche)	P mg/kg (base sèche)
-	ULO	100	--	3833	101	1705
Déshydratation	Eau + Fractions légères	18,9	--	--	--	--
	ULO sèche	80,2	96,6	--	--	--
Traitement thermique + enlèvement de solides	Solides (et boue)	6,5	7,8	--	--	--
	Charge appauvrie en métal	73,4	88,4	48	17	20

[0102] Comme il est possible de le voir d'après le tableau 1, le procédé de la présente invention atteinte une réduction importante de teneur en métaux (et de teneur en métalloïdes) appropriée pour une alimentation vers un processus d'hydrocraquage tolérant aux métaux.

[0103] Exemple comparatif 1 :

La charge appauvrie en métal de l'exemple 1 a en outre été soumise à une évaporation en film mince à 0,1 mbar (270 à 281°C). En résultat, la teneur en métaux totale du distillat (point d'ébullition < 560°C) a diminué davantage jusqu'à 2 mg/kg,

tandis que la teneur en SI et la teneur en P sont restées presque inchangées. D'autre part, encore 6 % en poids de produit (par rapport à une base sèche de matière première) ont été perdus en tant que fonds de distillation.

[0104] Exemple 2

Un autre lot d'huile lubrifiante usagée (ULO-2) a été utilisé en tant que matière première. L'ULO-2 contenait 2,6 % en poids d'eau et avait une quantité élevée d'impuretés métalliques (2 155 mg/kg sur une base humide ; métaux détectés : Al, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Sn, V, Ba, Ca, Mg, Mn, Zn). La teneur en Si était de 278 mg/kg (base humide) et la teneur en P était de 455 mg/kg (base sèche). La teneur en oxygène (sur une base sèche) était de 1,0 % en poids.

[0105] L'ULO-2 a été déshydratée dans un évaporateur rotatif à 100°C et 80 mbars. En conséquence, de l'eau (et des fractions légères) a été enlevée. Une partie de l'ULO-2 a ensuite été mélangée avec 3 000 ppm (par rapport à l'ULO-2 déshydratée) de H₃PO₄ à 85 % en poids en tant que promoteur d'enlèvement de métal avant soumission à un traitement thermique dans un réacteur discontinu à 320°C pendant 1 heure.

[0106] Une autre partie de l'ULO-2 a été soumise à un traitement thermique dans un réacteur discontinu à 320°C pendant 1 heure sans additif.

[0107] Dans chaque cas, la pression au début du traitement thermique était de 1 bar, et la pression a augmenté jusqu'à approximativement 6 à 7 bars en conséquence d'un chauffage dans la cuve fermée. Le matériau traité thermiquement a été refroidi jusqu'à 50°C, et des solides ont été enlevés et les parties liquides (à l'exclusion de solides et de la boue) ont été récupérées en tant que charge appauvrie en métal prête à être alimentée vers un hydrocraquage.

[0108] L'enlèvement de solides a été effectué en utilisant une centrifugation à 4 300 tpm pendant 30 minutes. Dans une expérience supplémentaire, un enlèvement de solides a été effectué par filtration et non par centrifugation.

[0109] Le rendement des étapes de processus respectives (% en poids d'ULO d'origine) et les teneurs en métal de la matière première (ULO-2) et de la charge appauvrie en métal (après centrifugation) sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

[0110]

[Tableaux2]

Étape de processus	Flux	Rendement (% en poids de matière première humide)	Rendement (% en poids de matière première sèche)	Métaux mg/kg (base sèche)	Si mg/kg (base sèche)	P mg/kg (base sèche)
--	ULO	100	--	2213	285	467
Déshydratation	Eau + fractions légères	4,6	--	--	--	--
	ULO sèche	95,4	97,9	--	--	--
Traitement thermique avec additif + centrifugation	solides (et boue)	7,3	7,5	--	--	--
	charge appauvrie en métal	88,1	90,5	111	133	69
Traitement thermique avec additif + filtration	solides (et boue)	7,6	7,8	--	--	--
	charge appauvrie en métal	87,8	90,1	31	71	14

[0111] Comme il est possible de le voir d'après le tableau 2, le procédé de la présente invention permet une réduction importante d'une teneur en métaux (et d'une teneur en métalloïdes) appropriée pour une alimentation vers un processus d'hydrocraquage tolérant aux métaux. En outre, il est possible de voir que l'efficacité d'enlèvement de métal est significativement améliorée lors de l'utilisation d'un additif d'enlèvement de métal en combinaison avec une filtration en tant qu'étape d'enlèvement de solides (de préférence au moins en tant que premier stade d'étape d'enlèvement de métal ou en tant qu'étape d'enlèvement de métal unique).

[0112] Exemple comparatif 2

De l'ULO-2 a été soumise à un traitement thermique de la même manière que dans l'exemple 2, mais sans additif d'enlèvement de métal, et à une centrifugation consécutive. L'échantillon traité thermiquement a ensuite été soumis à une distillation dans les conditions utilisées dans l'exemple comparatif 1. Les résultats sont indiqués

dans le tableau 3 ci-dessous.

[0113] [Tableaux3]

Étape de processus	Flux	Rendement (% en poids de matière première humide)	Rendement (% en poids de matière première sèche)	Métaux mg/kg (base sèche)	Si mg/kg (base sèche)	P mg/kg (base sèche)
--	ULO	100	--	2213	285	467
Déshydratation	Eau + fractions légères	4,6	--	--	--	--
	ULO sèche	95,4	97,9	--	--	--
Traitement thermique sans additif + centrifugation	solides (et boue)	9,6	9,9	--	--	--
	Matériau traité thermiquement	85,7	88,0	801	123	308
Traitement thermique + centrifugation + distillation	Fonds	14,4	14,8	--	--	--
	distillat	71,3	73,2	4	116	10

[0114] Comme il est possible de le voir à partir du tableau trois, l'efficacité d'enlèvement de métal de distillation est plus élevée qu'en utilisant uniquement une centrifugation ou une filtration après traitement thermique. Cependant, la teneur en Si est encore plus élevée (de manière présumée parce que des composés de SI volatils sont évaporés même à partir de la boue) que pour la technique de la présente invention. De plus, une quantité importante de produits est perdue sous la forme de fonds de distillation.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé, comprenant les étapes suivantes consistant à :

- soumettre une matière première à un traitement thermique (étape de traitement thermique) pour produire un matériau traité thermiquement comprenant des composants liquides et des composants solides,
 - séparer des solides à partir du matériau traité thermiquement pour produire une charge appauvrie en métal,
 - soumettre la charge appauvrie en métal, facultativement ensemble avec une co-charge, à un hydrocraquage (étape d'hydrocraquage) pour former un matériau hydrocraqué,
 - récupérer au moins une fraction hydrocarbonée en ébullition dans la plage de carburant liquide à partir du matériau hydrocraqué ;
- dans lequel

la matière première a une teneur en oxygène d'au plus 5,0 % en poids sur une base sèche, et dans lequel l'étape de séparation de solides à partir du matériau traité thermiquement (l'étape d'enlèvement de composants insolubles) comprend au moins une parmi une centrifugation, une filtration et une sédimentation.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la matière première a une teneur en oxygène, sur une base sèche, dans la plage de 0,1 % en poids à 5,0 % en poids, de préférence d'au plus 4,0 % en poids, d'au plus 3,5 % en poids ou d'au plus 3,0 % en poids, et/ou d'au moins 0,2 % en poids, d'au moins 0,3 % en poids, d'au moins 0,4 % en poids ou d'au moins 0,5 % en poids.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la teneur totale en hydrogène (H) et en carbone (C) dans la matière première, sur une base sèche, est d'au moins 80 % en poids, de préférence d'au moins 85 % en poids, d'au moins 90 % en poids, d'au moins 92 % en poids, d'au moins 94 % en poids, d'au moins 95 % en poids, d'au moins 96 % en poids, d'au moins 97 % en poids, d'au moins 98 % en poids, ou d'au moins 99 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge appauvrie en métal est soumise à un hydrocraquage ensemble avec une co-charge, dans lequel la co-charge est de préférence une charge d'origine fossile, une charge renouvelable, ou une combinaison des deux.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans

lequel la teneur en métal de la charge appauvrie en métal est d'au plus 60 % en poids de la teneur en métal de la matière première, de préférence d'au plus 50 % en poids, d'au plus 40 % en poids, d'au plus 30 % en poids, d'au plus 20 % en poids, d'au plus 15 % en poids, d'au plus 10 % en poids, d'au plus 8 % en poids, d'au plus 7 % en poids, d'au plus 6 % en poids, d'au plus 5 % en poids, d'au plus 4 % en poids, ou d'au plus 3 % en poids de la teneur en métal de la matière première.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le traitement thermique est effectué à une température d'au moins 290°C, de préférence d'au moins 300°C, d'au moins 310°C, d'au moins 320°C, ou d'au moins 330°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le traitement thermique est effectué pendant au moins 1 minute, de préférence au moins 2 minutes, au moins 5 minutes, au moins 10 minutes, au moins 20 minutes, au moins 30 minutes, au moins 40 minutes, au moins 50 minutes, au moins 60 minutes, au moins 80 minutes ou au moins 100 minutes.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'hydrocraquage est effectuée à une température dans la plage de 300°C à 500°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge appauvrie en métal est soumise à un hydrocraquage en présence d'un catalyseur solide et le catalyseur solide contient de préférence au moins un métal non-noble du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB et un support.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le support comprend de la silice, de l'aluminium ou de l'argile et/ou dans lequel le support comprend un composant d'acide de Brönsted, dans lequel le composant d'acide de Brönsted est de préférence une zéolithe ou de la silice-alumine amorphe.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'hydrocraquage est effectuée dans un réacteur à lit bouillonnant, un réacteur à suspension ou un réacteur à lit fixe.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur totale en métaux et phosphore dans la matière première est dans la plage allant de 500 mg/kg à 10 000 mg/kg, de préférence de 1 000 mg/kg à 8 000 mg/kg

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

dans lequel l'étape de séparation de solides à partir du matériau traité thermiquement (enlèvement de composants insolubles) comprend au moins une centrifugation.

14. Utilisation de la fraction hydrocarbonée récupérée obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour produire un carburant ou un composant de carburant.

[Fig. 1]

