

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2023/066694 A1**

(43) Date de la publication internationale  
27 avril 2023 (27.04.2023)

(51) Classification internationale des brevets :

*C10G 1/00* (2006.01)      *C10G 25/00* (2006.01)  
*C10G 65/10* (2006.01)    *C10G 49/10* (2006.01)  
*C10G 45/36* (2006.01)    *C10G 49/22* (2006.01)  
*C10G 21/20* (2006.01)    *C10G 9/36* (2006.01)  
*C10G 31/08* (2006.01)    *C10G 69/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2022/078010

(22) Date de dépôt international :

10 octobre 2022 (10.10.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2111068      19 octobre 2021 (19.10.2021)      FR

(71) **Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(72) **Inventeurs : DE SOUSA DUARTE, Marisa** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **WEISS, Wilfried** ; IFP Energies nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **NGUYEN-HONG, Duc** ; AXENS, 89, bd Franklin Roosevelt, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) **Title:** METHOD FOR PROCESSING PYROLYSIS OILS FROM PLASTICS AND/OR SOLID RECOVERED FUELS, LOADED WITH IMPURITIES

(54) **Titre :** PROCEDE DE TRAITEMENT D'HUILES DE PYROLYSE DE PLASTIQUES ET/OU DE COMBUSTIBLES SOLIDES DE RECUPERATION CHARGEES EN IMPURETES

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for processing a pyrolysis oil from plastics and/or solid recovered fuels, comprising: a) optional selective hydrogenation of the feedstock; b) hydroconversion in an ebullated bed, entrained bed and/or moving bed, in order to obtain a hydroconverted effluent; c) separation of the effluent from step b) in the presence of an aqueous stream to obtain a gaseous effluent, an aqueous effluent and a hydrocarbon liquid effluent; d) optional fractionation to obtain at least one gaseous stream and a fraction having a boiling point of less than or equal to 150°C and a fraction having a boiling point of greater than 150°C.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de combustibles solides de récupération comprenant : a) optionnellement une hydrogénation sélective de la charge; b) une hydroconversion en lit bouillonnant, en lit entraîné et/ou en lit mobile, pour obtenir un effluent d'hydroconverti; c) une séparation de l'effluent de l'étape b) en présence d'un flux aqueux, pour obtenir un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent liquide hydrocarboné; d) optionnellement un fractionnement pour obtenir au moins un flux gazeux et une coupe ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C et une coupe ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.



WO 2023/066694 A1

## PROCEDE DE TRAITEMENT D'HUILES DE PYROLYSE DE PLASTIQUES ET/OU DE COMBUSTIBLES SOLIDES DE RECUPERATION CHARGEES EN IMPURETES

### DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne un procédé de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de combustibles solides de récupération (CSR), chargée en impuretés afin d'obtenir un effluent hydrocarboné qui peut être valorisé en étant au moins en partie directement intégré à un pool naphta ou diesel ou comme charge d'une unité de vapocraquage. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de

10 traitement d'une charge issue de la pyrolyse des déchets plastiques et/ou de CSR, afin d'éliminer au moins en partie des impuretés que ladite charge peut contenir en quantités importantes, et de manière à hydrogéner la charge pour pouvoir la valoriser.

### TECHNIQUE ANTERIEURE

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

20 Les combustibles solides de récupération (CSR), aussi appelés « refuse derived fuel » ou RDF 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 viscosité et de bois, des fractions légères issues de déchiqueteuses (par exemple de véhicules usagés,

25 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 peuvent aussi être constitués d'un seul de ces déchets cités ci-dessus, par exemple de pneus usés. Les CSR contiennent en général des déchets plastiques. Les CSR sont aujourd'hui surtout valorisés en énergie. Ils

30 peuvent être directement utilisés comme substituts aux combustibles fossiles dans des installations de co-incinération (centrales thermiques à charbon et lignite, cimenteries, fours à chaux) ou dans des unités d'incinération des ordures ménagères, ou indirectement dans des unités de pyrolyse dédiées à la valorisation énergétique : les huiles de pyrolyse de CSR sont ainsi généralement brûlées pour générer de l'électricité, voire utilisées en tant que

35 combustible dans des chaudières industrielles ou de chauffage urbain.

Une autre voie de valorisation des huiles de pyrolyse de plastiques ou de CSR est de pouvoir utiliser ces huiles de pyrolyse en tant que charge d'une unité de vapocraquage afin de (re)créer des oléfines, ces dernières étant des monomères constitutifs de certains polymères. Cependant, les déchets plastiques ou les CSR sont généralement des mélanges de plusieurs polymères, par exemple des mélanges de polyéthylène, de polypropylène, de polyéthylène téréphtalate, de polychlorure de vinyle, de polystyrène. De plus, en fonction des usages, les plastiques peuvent contenir, en plus des polymères, d'autres composés, comme des plastifiants, des pigments, des colorants ou encore des résidus de catalyseurs de polymérisation, ainsi que d'autres impuretés très variées, organiques et minérales, provenant des opérations de séparation des centres de tri, opération dont la sélectivité ne peut-être totale. Les huiles issues de la pyrolyse de plastiques ou de CSR comprennent ainsi beaucoup d'impuretés, en particulier des dioléfines, des métaux, du silicium, ou encore des composés halogénés, notamment des composés à base de chlore, des hétéroéléments comme du soufre, de l'oxygène et de l'azote, des insolubles, à des teneurs souvent élevées et incompatibles avec les unités de vapocraquage ou les unités situées en aval des unités de vapocraquage, notamment les procédés de polymérisation et les procédés d'hydrogénation sélective. Ces impuretés peuvent générer des problèmes d'opérabilité et notamment des problèmes de corrosion, de cokage ou de désactivation catalytique, ou encore des problèmes d'incompatibilité dans les usages des polymères cibles. La présence de dioléfines conduit très souvent à des problèmes d'instabilité de l'huile de pyrolyse se caractérisant par la formation de gommages. Les gommages et les insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse peuvent générer des problèmes de colmatage dans les procédés.

De plus, lors de l'étape de vapocraquage, les rendements en oléfines légères recherchées pour la pétrochimie, notamment l'éthylène et le propylène, dépendent très fortement de la qualité des charges envoyées au vapocraquage. L'indice BMCI (Bureau of Mines Correlation Index selon la terminologie anglo-saxonne) est souvent utilisé pour caractériser les coupes hydrocarbonées. Cet indice, développé pour les produits hydrocarbonés issus de pétroles bruts, est calculé à partir de la mesure de la masse volumique et de la température moyenne d'ébullition : il est égal à 0 pour une paraffine linéaire et à 100 pour le benzène. Sa valeur est donc d'autant plus élevée que le produit analysé a une structure condensée aromatique, les naphthènes ayant un BMCI intermédiaire entre les paraffines et les aromatiques.

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

Le document WO 2018/055555 propose un procédé de recyclage des déchets plastiques global, très général et relativement complexe, allant de l'étape même de pyrolyse des

déchets plastiques jusqu'à l'étape de vapocraquage. Le procédé comprend, entre autres, une étape d'hydrotraitement de la phase liquide issue directement de la pyrolyse, de préférence dans des conditions assez poussées notamment en termes de température, par exemple à une température comprise entre 260 et 300°C, une étape de séparation de l'effluent d'hydrotraitement puis une étape d'hydrodealkylation de l'effluent lourd séparé à une température de préférence élevée, par exemple comprise entre 260 et 400°C.

Du fait de la teneur en impuretés des huiles de pyrolyse, notamment quand elles sont fortement chargées en impuretés, on peut observer une désactivation des catalyseurs de l'unité d'hydrotraitement qui est opérée en lit fixe ce qui diminue la durée de cycle. En effet, la principale contrainte des unités en lit fixe est le fait de devoir arrêter l'unité pour remplacer les catalyseurs. De plus, les huiles de pyrolyse, notamment celles fortement chargées en impuretés, peuvent créer des problèmes de bouchage notamment dans les fours de préchauffe, les échangeurs charge/effluents ou sur les têtes de lits des réacteurs catalytiques.

Il serait donc avantageux de proposer un procédé de traitement d'huiles de pyrolyse ayant des cycles catalytiques de longue durée en permettant le remplacement des catalyseurs sans arrêt de l'unité, tout en produisant une coupe riche en alcanes qui peut être facilement valorisée dans une unité de vapocraquage.

Les unités d'hydroconversion opérées en lit bouillonnant, en lit entraîné ou encore en lit mobile sont capables de traiter ce type de charge grâce à un système d'addition de catalyseur frais et de soutirage de catalyseur usagé sans arrêt de l'unité. L'addition de catalyseur frais et le soutirage de catalyseur usagé sont généralement effectués en continu, en semi-continu ou périodiquement. Ces systèmes qui compensent la désactivation des catalyseurs à cause des impuretés dans les huiles de pyrolyse de plastiques ou de CSR et résolvent les problèmes de bouchage des lits de catalyseurs des réacteurs opérés en lit fixe, permettent aux unités d'hydroconversion d'avoir une longue durée de cycle sans devoir s'arrêter pour remplacer les catalyseurs.

La demande de brevet non publiée FR 20/09.750 décrit un tel procédé de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR comprenant notamment :

- a) optionnellement une étape d'hydrogénation sélective de ladite charge en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation sélective pour obtenir un effluent hydrogéné;
- b) une étape d'hydroconversion mettant en œuvre au moins un réacteur à lit bouillonnant, à lit entraîné et/ou à lit mobile, comprenant au moins un catalyseur d'hydroconversion, ladite section réactionnelle d'hydroconversion étant alimentée au moins par ladite charge ou par

ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent d'hydroconverti ;

c) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydroconverti issu de l'étape b) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température entre 50 et 450°C, pour  
5 obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné ;

d) une étape de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir au moins un flux gazeux, une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 385°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 385°C,

10 e) une étape d'hydrotraitement mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée par au moins une partie de ladite coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 385°C issue de l'étape d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrotraité ;

15 f) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydrotraité issu de l'étape e) pour obtenir au moins un effluent gazeux et un effluent hydrocarboné liquide hydrotraité.

La demande de brevet non publiée FR 21/04.873 qui se basent sur le procédé de FR 20/09.750 décrit un autre procédé de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques et/ou  
20 de CSR dans lequel l'étape d'hydroconversion mettant en œuvre au moins un réacteur à lit bouillonnant, à lit entraîné et/ou à lit mobile est suivie d'une étape d'hydrotraitement mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe sans étape de séparation intermédiaire entre l'étape d'hydroconversion et l'étape d'hydrotraitement.

25 Les travaux de recherche ont conduit la demanderesse à découvrir que, de façon surprenante, une simplification des procédés existants est possible en supprimant l'étape d'hydrotraitement après l'étape d'hydroconversion. En appliquant des conditions opératoires plus sévères et/ou en choisissant des catalyseurs très actifs dans l'étape d'hydroconversion il est possible d'obtenir une huile de pyrolyse qui peut être directement valorisée en  
30 l'incorporant à un pool carburant et/ou qui est directement compatible à un traitement dans une unité de vapocraquage sans la nécessité d'effectuer une étape d'hydrotraitement après l'hydroconversion. En effet, par le choix des conditions opératoires et/ou de catalyseurs adaptés, les réactions d'hydrotraitement, notamment d'hydrodézotation, sont suffisamment effectuées dans l'étape d'hydroconversion.

35

## RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de combustibles solides de récupération comprenant, de préférence dans l'ordre donné :

- 5 a) optionnellement, une étape d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle 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 entre 100 et 280°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,3 et 10,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent  
10 hydrogéné ;
- b) une étape d'hydroconversion mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydroconversion, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit bouillonnant, à lit entraîné et/ou à lit mobile, comprenant au moins un catalyseur d'hydroconversion, ladite section  
15 réactionnelle d'hydroconversion étant alimentée au moins par ladite charge ou par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydroconversion étant mise en œuvre à une température entre 300 et 450°C, une pression partielle d'hydrogène entre 5,0 et 20,0 MPa abs et une vitesse volumique horaire entre 0,03 et 2,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent d'hydroconverti ;
- c) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydroconverti issu de l'étape b) et une  
20 solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température entre 20 et 450°C, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné,
- d) optionnellement une étape de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir au moins un effluent gazeux et au moins au moins une coupe  
25 hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.

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

- 30 Un avantage du procédé selon l'invention est de purifier une huile de pyrolyse 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 un pool carburant et/ou encore en la rendant compatible à un traitement dans une unité de vapocraquage afin de pouvoir obtenir en particulier des oléfines légères qui pourront servir de monomères dans la fabrication de polymères.

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 l'huile de pyrolyse.

- 5 Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir un effluent hydrocarboné issu d'une huile de pyrolyse débarrassé au moins en partie des impuretés de l'huile de pyrolyse 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, 10 notamment les unités de polymérisation et d'hydrogénation sélective. L'élimination d'au moins une partie des impuretés des huiles de pyrolyse permettra aussi d'augmenter la gamme des applications des polymères cibles, les incompatibilités d'usages étant réduites.

- Le fait d'effectuer une étape d'hydroconversion utilisant un système d'addition de catalyseur frais et de soutirage de catalyseur usagé sans arrêt de l'unité permet notamment de traiter 15 des huiles de pyrolyse fortement chargées en impuretés.

- Le fait d'effectuer une étape d'hydroconversion utilisant un système d'addition de catalyseur frais et de soutirage de catalyseur usagé sans arrêt de l'unité permet également de transformer au moins une partie des composés lourds en composés plus légers ce qui permet d'obtenir des rendements améliorés en coupe adaptée pour l'unité de vapocraquage 20 et, lorsque cette coupe est envoyée en vapocraquage, en oléfines légères.

D'autre part, le procédé selon l'invention se caractérise par le fait qu'il ne nécessite pas d'étape d'hydrotraitement après l'étape d'hydroconversion ce qui représente une économie en réacteur, équipements et énergie.

- Selon une variante, l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation, ou au moins l'un 25 des deux flux hydrocarboné(s) liquides issu(s) de l'étape d), est en tout ou partie envoyé vers une étape e) 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.

- Selon une variante, lorsque l'étape b) est mise en œuvre en lit bouillonnant ou en lit mobile, 30 ledit catalyseur d'hydroconversion de l'étape b) comprend un catalyseur supporté comprenant un métal du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le Ni, Pd, Pt, Co, Rh et/ou Ru, optionnellement un métal du groupe VIB choisi dans le groupe Mo et/ou W, sur un support minéral amorphe choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux, et

lorsque l'étape b) est mis en œuvre en lit entraîné, ledit catalyseur d'hydroconversion de l'étape b) comprend un catalyseur dispersé contenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru.

5 Selon une variante, le procédé comprend une étape a0) de prétraitement de la charge, ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre en amont de l'étape a) d'hydrogénation et comprenant une étape de filtration et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape d'adsorption.

10 Selon une variante, l'étape d) de fractionnement comprend en outre un fractionnement permettant d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C, et une coupe kérosène comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C et inférieur ou égale à 280°C, une coupe diesel comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 280°C et inférieur à 360°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 360°C, dite coupe hydrocarbonée lourde.

15 Selon une variante, l'étape d) de fractionnement comprend en outre un fractionnement de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C en une coupe naphta légère comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieure à 80°C et une coupe naphta lourde comprenant des composés ayant un point d'ébullition entre 80 et 150°C.

20 Selon une variante, le procédé comprend en outre une étape d'hydrotraitement, ladite étape d'hydrotraitement étant effectuée avant ou après l'étape c) de séparation, ou encore après l'étape d) de fractionnement, ladite étape d'hydrotraitement étant 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  
25 au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée par au moins une partie dudit effluent d'hydroconverti issu de l'étape b), ou au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape c) ou au moins une partie de ladite coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section  
30 réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température entre 250 et 430°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrotraité.

Selon cette variante, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend un support choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs

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

Selon une variante, le procédé comprend en outre une étape d'hydrocraquage, ladite étape d'hydrocraquage étant effectuée soit après une étape d'hydrotraitement, soit après l'étape d) de fractionnement, ladite étape d'hydrocraquage étant mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un 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 hydrotraité et/ou par la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) 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<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

Selon cette variante, le procédé comprend en outre une deuxième étape d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un 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 une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de la première étape d'hydrocraquage et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 250 et 450°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrocraquage comprend un support choisi parmi les alumines halogénées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange, et/ou au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine.

Selon une variante, le procédé comprend ladite étape a) d'hydrogénation sélective.

Selon une variante, ledit catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges et

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

Selon une variante, la charge a les propriétés suivantes :

- une teneur en aromatiques comprise entre 0 et 90 % poids,
- 5 - une teneur en halogénés comprise entre 2 et 5000 ppm poids,
- une teneur en éléments métalliques comprise entre 10 et 10000 ppm poids,
- dont une teneur en élément fer comprise entre 0 et 100 ppm poids,
- une teneur en élément silicium comprise entre 0 et 1000 ppm poids,
- une teneur en hétéroéléments apportés par des composés soufrés, des composés
- 10 oxygénés et/ou des composés azotés comprise entre 0 et 20000 ppm poids.

L'invention concerne également le produit susceptible d'être obtenu par le procédé de traitement selon l'invention.

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,
- 15 - dont une teneur en élément fer inférieure ou égale à 200 ppb poids,
- une teneur en élément silicium inférieure ou égale à 5,0 ppm poids,
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm poids,
- une teneur en azote inférieure ou égale à 50 ppm poids,
- une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids.

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

Selon la présente invention, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre .... et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas

25 incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules 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

30 plus préférées.

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

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

5 La teneur en métaux est mesurée par fluorescence X.

## LISTE DES FIGURES

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

## DESCRIPTION DETAILLEE

### La charge

Selon l'invention, une « huile de pyrolyse de plastiques ou huile de pyrolyse de CSR » est une huile, avantageusement sous forme liquide à température ambiante, issue de la pyrolyse  
15 de plastiques, de préférence de déchets plastiques provenant notamment de filières de collecte et de tri, ou issue de la pyrolyse de CSR, par exemple de la pyrolyse de pneus usés. Elle comprend en particulier un mélange de composés hydrocarbonés, notamment des paraffines, des oléfines, des naphènes et des aromatiques. Au moins 80% poids de ces composés hydrocarbonés ont de préférence un point d'ébullition inférieur à 700°C, et de  
20 manière préférée inférieur à 550°C. En particulier, selon l'origine de l'huile de pyrolyse, celle-ci peut comprendre jusqu'à 70% poids en paraffines, jusqu'à 90 % poids en oléfines et jusqu'à 90 % poids en aromatiques, étant entendu que la somme des paraffines, des oléfines et des aromatiques est 100 % poids des composées hydrocarbonés.

La densité de l'huile de pyrolyse, mesurée à 15°C selon la méthode ASTM D4052, est  
25 généralement comprise entre 0,75 et 0,99 g/cm<sup>3</sup>, de préférence comprise entre 0,75 et 0,95 g/cm<sup>3</sup>.

L'huile de pyrolyse peut comprendre, et le plus souvent comprend, en outre des impuretés comme des métaux, notamment du fer, du silicium, des composés halogénés, notamment des composés chlorés. Ces impuretés peuvent être présentes dans l'huile de pyrolyse à des  
30 teneurs élevées, par exemple jusqu'à 500 ppm poids ou encore 1000 ppm poids voire 5000 ppm poids d'éléments halogène apportés par des composés halogénés, et jusqu'à 2500 ppm poids, voire 10000 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. L'huile de pyrolyse peut comprendre jusqu'à 200 ppm poids ou encore 1000 ppm poids de silicium, et jusqu'à 15 ppm poids ou encore 100 ppm poids de fer. L'huile de pyrolyse peut également comprendre d'autres impuretés comme des hétéroéléments apportés notamment par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés, à des teneurs généralement inférieures à 20000 ppm poids d'hétéroéléments et de préférence inférieures à 10000 ppm poids d'hétéroéléments.

- 5
- 10 Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté pour traiter une huile de pyrolyse chargée en impuretés. On entend par là, une charge ayant les propriétés suivantes :
- une teneur en aromatiques comprise entre 0 et 90 % poids, souvent comprise entre 20 et 90 % poids, et pouvant être comprise entre 50 et 90 % poids ;
  - 15 - une teneur en halogénés comprise entre 2 et 5000 ppm poids, souvent comprise entre 200 et 5000 ppm poids, et pouvant être comprise entre 500 et 5000 ppm poids ;
  - une teneur en éléments métalliques comprise entre 10 et 10000 ppm poids, souvent comprise entre 2000 et 10000 ppm poids, et pouvant être comprise entre 2250 et 5000 ppm poids ;
  - 20 - dont une teneur en élément fer comprise entre 0 et 100 ppm poids, souvent comprise entre 10 et 100 ppm poids, et pouvant être comprise entre 15 et 100 ppm poids ;
  - une teneur en élément silicium comprise entre 0 et 1000 ppm poids, souvent comprise entre 100 et 1000 ppm poids, et pouvant être comprise entre 200 et 1000 ppm poids
  - une teneur en hétéroéléments apportés notamment par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés comprise entre 0 et 20000 ppm poids, et souvent être comprise entre 1000 et 10000 ppm poids.
  - 25

Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté pour traiter une huile de pyrolyse fortement chargée en impuretés. On entend par là, une charge ayant les propriétés suivantes :

- 30
- une teneur en aromatiques comprise entre 30 et 70 % poids ;
  - une teneur en halogénés comprise entre 500 et 5000 ppm poids ;
  - une teneur en éléments métalliques comprise entre 300 et 5000 ppm poids ;
  - dont une teneur en élément fer comprise entre 15 et 100 ppm poids ;
  - une teneur en élément silicium comprise 200 et 1000 ppm poids ;
  - 35 - une teneur en hétéroéléments apportés notamment par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés comprise entre 1000 et 10000 ppm poids.

La charge du procédé selon l'invention comprend au moins une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR. Ladite charge peut être constituée uniquement d'huile(s) de pyrolyse de plastiques ou uniquement d'huile(s) de pyrolyse de CSR ou uniquement d'un mélange d'huile(s) de pyrolyse de plastiques et de CSR. De préférence, ladite charge  
5 comprend au moins 50% poids, de manière préférée entre 50 et 100% poids, et de manière particulièrement préférée entre 75 et 100% poids d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR.

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

La charge du procédé selon l'invention peut comprendre en outre une charge pétrolière conventionnelle et/ou une charge issue de la conversion de la biomasse qui est alors co-traitée avec l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR.

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

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

La charge issue de la conversion de la biomasse peut également être choisie parmi des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques de biomasse  
30 et/ou de déchets organiques, 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).

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

## 5 Prétraitement (optionnel)

Ladite charge comprenant une huile de pyrolyse peut avantageusement être prétraitée dans une étape optionnelle de prétraitement a0), préalablement à l'étape a) d'hydrogénation sélective optionnelle ou à l'étape b) d'hydroconversion lorsque l'étape a) n'est pas présente, pour obtenir une charge prétraitée qui alimente l'étape a) ou l'étape b).

- 10 Cette étape optionnelle de prétraitement a0) permet de diminuer la quantité de contaminants, en particulier la quantité de silicium et de métaux, éventuellement présents dans la charge comprenant l'huile de pyrolyse. Ainsi, une étape optionnelle a0) de prétraitement de la charge comprenant une huile de pyrolyse peut être réalisée en particulier lorsque ladite charge comprend plus de 50 ppm poids, notamment plus de 100 ppm poids,
- 15 plus particulièrement plus de 200 ppm poids d'éléments métalliques.

- Ladite étape optionnelle de prétraitement a0) peut être mise en œuvre par n'importe quelle méthode connue par l'homme du métier permettant de diminuer la quantité de contaminants. Elle peut notamment comprendre une étape de filtration et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape
- 20 d'adsorption.

Ladite étape optionnelle de prétraitement a0) est avantageusement mise en œuvre à une température entre 0 et 150°C, de préférence entre 5 et 100°C, et à une pression entre 0,15 et 10,0 MPa abs, de préférence entre 0,2 et 1,0 MPa abs.

- Selon une variante, ladite étape optionnelle de prétraitement a0) est mise en œuvre dans
- 25 une section d'adsorption opérée en présence d'au moins un adsorbant, de préférence de type alumine, ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 200 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique dudit au moins adsorbant est avantageusement inférieure ou égale à 600 m<sup>2</sup>/g, en particulier inférieure ou égale à 400 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique de l'adsorbant est une surface mesurée par la méthode
- 30 BET, c'est-à-dire la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society", 6Q, 309 (1938).

Avantageusement, ledit adsorbant comprend moins de 1% poids d'éléments métalliques, de préférence est exempt d'éléments métalliques. Par éléments métalliques de l'adsorbant, il faut entendre les éléments des groupes 6 à 10 du tableau périodique des éléments (nouvelle classification IUPAC). Le temps de séjour de la charge dans la section d'adsorbant est  
5 généralement compris entre 1 et 180 minutes.

Ladite section d'adsorption de l'étape optionnelle a0) comprend au moins une colonne d'adsorption, de préférence comprend au moins deux colonnes d'adsorption, préférentiellement entre deux et quatre colonnes d'adsorption, contenant ledit adsorbant. Lorsque la section d'adsorption comprend deux colonnes d'adsorption, un mode de  
10 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. Lorsque l'absorbant de la colonne en ligne est usé, cette colonne est isolée tandis que la colonne en réserve est mise en ligne, c'est-à-dire en fonctionnement. L'absorbant usé peut être ensuite régénéré *in situ* et/ou remplacé par de  
15 l'absorbant frais pour que la colonne le contenant puisse à nouveau être remise en ligne une fois que l'autre colonne aura été isolée.

Un autre mode de fonctionnement est d'avoir au moins deux colonnes fonctionnant en série. Lorsque l'absorbant de la colonne placée en tête est usé, cette première colonne est isolée et l'absorbant usée est soit régénéré *in situ* ou remplacé par de l'absorbant frais. La colonne  
20 est ensuite remise en ligne en dernière position et ainsi de suite. Ce fonctionnement est appelé mode permutable, ou selon le terme anglais « PRS » pour Permutable Reactor System ou encore « lead and lag » selon le terme anglo-saxon consacré. L'association d'au moins deux colonnes d'adsorption permet de palier à l'empoisonnement et/ou au colmatage possible et éventuellement rapide de l'adsorbant sous l'action conjointe des contaminants  
25 métalliques, des dioléfines, des gommes issues des dioléfines et des insolubles éventuellement présents dans l'huile de pyrolyse à traiter. La présence d'au moins deux colonnes d'adsorption facilite en effet le remplacement et/ou la régénération de l'adsorbant, avantageusement sans arrêt de l'unité de prétraitement, voire du procédé, permettant ainsi de diminuer les risques de colmatage et donc d'éviter l'arrêt de l'unité dû au colmatage, de  
30 maîtriser les coûts et de limiter la consommation d'adsorbant.

Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement a0) est mise en œuvre dans une section de lavage avec une solution aqueuse, par exemple de l'eau ou une solution acide ou basique. Cette section de lavage peut comporter des équipements permettant de mettre en contact la charge avec la solution aqueuse et de séparer les phases  
35 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.

Ladite étape optionnelle a0) de prétraitement peut également être éventuellement alimentée par au moins une fraction d'un flux de recycle, avantageusement issu de l'étape c) ou de l'étape d) du procédé, en mélange ou séparément de la charge comprenant une huile de pyrolyse.

Ladite étape optionnelle a0) de prétraitement permet ainsi d'obtenir une charge prétraitée qui alimente ensuite l'étape a) d'hydrogénation sélective lorsqu'elle est présente, ou l'étape b) d'hydroconversion.

#### 10 Etape a) d'hydrogénation sélective (optionnelle)

Selon l'invention, le procédé peut comprendre une étape a) d'hydrogénation sélective de la charge comprenant une huile de pyrolyse réalisée en présence d'hydrogène, 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 dioléfines présentes dans l'huile de pyrolyse. L'hydrogénation sélective des dioléfines en phase liquide permet ainsi d'éviter ou au moins de limiter la formation de « gommes », c'est-à-dire la polymérisation des dioléfines et donc la formation d'oligomères et polymères. Les composés styréniques, notamment le styrène, éventuellement présents dans la charge peuvent également se comporter comme les dioléfines en termes de formation de gommes du fait que la double liaison du groupement vinyle est conjuguée avec le noyau aromatique. Ladite étape a) d'hydrogénation sélective permet d'obtenir un effluent hydrogéné sélectivement, c'est-à-dire un effluent à teneur réduite en oléfines, en particulier en dioléfines et éventuellement en composés styréniques.

Selon l'invention, ladite étape a) d'hydrogénation sélective est mise en œuvre dans une section réactionnelle alimentée au moins par ladite charge comprenant une huile de pyrolyse, ou par la charge prétraitée issue de l'éventuelle étape a0) de prétraitement, et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H<sub>2</sub>).

Eventuellement, la section réactionnelle de ladite étape a) peut également être alimentée en outre par au moins une fraction d'un flux de recycle, avantageusement issu de l'étape c) et/ou de l'étape d).

Ladite section réactionnelle met en œuvre une hydrogénation sélective, de préférence en lit fixe, en présence d'au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, avantageusement à une température moyenne (ou WABT telle que définie ci-dessous) entre 100 et 280°C, de préférence entre 120 et 260°C, de manière préférée entre 130 et 250°C, une pression

partielle d'hydrogène entre 1,0 et 20,0 MPa abs, de manière préférée entre 5,0 et 15,0 MPa abs et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,3 et 10,0 h<sup>-1</sup>, de manière préférée entre 0,5 et 5,0 h<sup>-1</sup>.

5 Selon l'invention, la « température moyenne » d'une section réactionnelle comprenant au moins un réacteur à lit fixe 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 :

$$10 \quad WABT = (T_{\text{entrée}} + T_{\text{sortie}})/2$$

avec T<sub>entrée</sub> : la température de l'effluent en entrée de la section réactionnelle et T<sub>sortie</sub> : la température de l'effluent en sortie de section réactionnelle.

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

20 La quantité du flux gazeux comprenant de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), alimentant ladite section réactionnelle de l'étape a), est avantageusement telle que la couverture en hydrogène est comprise entre 1 et 200 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>), de préférence entre 1 et 50 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>), de manière préférée entre 5 et 20 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge (Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>).

25 La couverture en hydrogène est définie comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique de charge « fraîche », c'est-à-dire de la charge à traiter, éventuellement prétraitée, sans tenir compte de l'éventuelle fraction recyclée, à 15°C (en normaux m<sup>3</sup>, noté Nm<sup>3</sup>, de H<sub>2</sub> par m<sup>3</sup> de charge).

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 avantageusement issu de l'étape c) et/ou de l'étape d).

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

Avantageusement, la section réactionnelle de ladite étape a) 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.

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

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

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

Selon une variante, la fonction hydro-déshydrogénante comprend en particulier au moins un élément du groupe VIII, de préférence choisi parmi le nickel et le cobalt, et au moins un élément du groupe VIB, de préférence choisi parmi le molybdène et le tungstène. Selon cette variante, la teneur totale exprimée en oxydes des éléments métalliques des groupes VIB et 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 MoO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub> respectivement.

Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre le métal (ou les métaux) du groupe VIB par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 1 et 20, et de manière préférée entre 2 et 10.

Selon cette variante, la section réactionnelle de ladite étape a) comprend par exemple un catalyseur d'hydrogénation comprenant entre 0,5% et 12% en poids de nickel, de préférence entre 1% 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 MoO<sub>3</sub> par rapport au poids dudit catalyseur) sur un support de préférence minéral, de préférence sur un support d'alumine.

Selon une autre variante, la fonction hydro-déshydrogénante comprend, et est de préférence constituée d'au moins un élément du groupe VIII, de préférence du nickel. Selon cette

variante, la teneur de nickel, exprimée en NiO, 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.

- 5 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 au moins
- 10 catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un support d'alumine, éventuellement dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque
- 15 le trioxyde de bore  $B_2O_5$  est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % par rapport au poids total de l'alumine. L'alumine utilisée peut être par exemple une alumine  $\gamma$  (gamma) ou  $\eta$  (éta).

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

- De manière très préférée, afin d'hydrogéner les dioléfines le plus sélectivement possible,
- 20 l'étape a) peut mettre en œuvre en plus des catalyseurs d'hydrogénation sélective décrits ci-dessus en outre au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective utilisé dans l'étape a) comprenant moins de 1% en poids de nickel et au moins 0,1% poids de nickel, de préférence 0,5% poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids dudit catalyseur, et moins de 5% en poids de molybdène et au moins 0,1 % poids de molybdène,
- 25 de préférence 0,5% poids de molybdène, exprimé en oxyde de molybdène  $MoO_3$  par rapport au poids dudit catalyseur, sur un support d'alumine. Ce catalyseur peu chargé en métaux est de préférence mis en amont des catalyseurs d'hydrogénation sélective décrits ci-dessus.

- La teneur en impuretés, en particulier en dioléfines, de l'effluent hydrogéné obtenu à l'issue de l'étape a) est réduite par rapport à celle des mêmes impuretés, en particulier des
- 30 dioléfines, comprises dans la charge du procédé. L'étape a) d'hydrogénation sélective permet généralement de convertir au moins 90% et de préférence au moins 99% des dioléfines contenues dans la charge initiale. L'étape a) permet également l'élimination, au moins en partie, d'autres contaminants, comme par exemple le silicium. L'effluent hydrogéné, obtenu à l'issue de l'étape a) d'hydrogénation sélective, est envoyé, de
- 35 préférence directement, vers l'étape b) d'hydroconversion.

### Etape b) d'hydroconversion

Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape b) d'hydroconversion mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydroconversion, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit bouillonnant, à lit en lit entraîné et/ou encore à lit mobile, comprenant au moins  
5 un catalyseur d'hydroconversion, ladite section réactionnelle d'hydroconversion étant alimentée au moins par ladite charge ou par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a), pour obtenir un effluent d'hydroconverti.

Avantageusement, l'étape b) met en œuvre les réactions d'hydroconversion bien connues de l'homme du métier, et plus particulièrement des réactions d'hydrotraitement telles que  
10 l'hydrogénation des oléfines, des aromatiques, des composés halogénés, l'hydrodémétallation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodézotation, etc. et des réactions d'hydrocraquage (HCK) qui conduisent à l'ouverture de cycle naphtéinique ou le fractionnement de paraffines en plusieurs fragments de plus faible poids moléculaire, des réactions de craquage thermique et de polycondensation (formation de coke) bien que ces  
15 dernières ne soient pas désirées.

Avantageusement, ladite section réactionnelle d'hydroconversion est mise en œuvre à une pression équivalente à celle utilisée dans la section réactionnelle de l'étape a) d'hydrogénation sélective lorsqu'elle est présente, mais à une plus haute température que celle de la section réactionnelle de l'étape a) d'hydrogénation sélective. Ainsi, ladite section  
20 réactionnelle d'hydroconversion, et ceci peu importe si on utilise une section réactionnelle à lit bouillonnant, à lit entraîné ou/ou à lit mobile, est avantageusement mise en œuvre à une température d'hydroconversion entre 300 et 450°C, de préférence entre 350 et 420°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 5,0 et 20,0 MPa abs., plus préférentiellement entre 6,0 et 15,0 MPa abs, et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,03 et 2,0 h<sup>-1</sup>, de  
25 préférence entre 0,1 et 1,0 h<sup>-1</sup>.

Selon l'invention, la « température d'hydroconversion » correspond à une température moyenne dans la section réactionnelle d'hydroconversion de l'étape b). La température d'hydroconversion est avantageusement déterminée en fonction des systèmes catalytiques, des équipements, de la configuration de ceux-ci, par l'homme du métier. Par exemple, la  
30 température d'hydroconversion en lit bouillonnant est déterminée en faisant la moyenne arithmétique des mesures de températures dans le lit catalytique. La vitesse volumique horaire (VVH) est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de l'effluent hydrogéné issu de l'étape a) par volume de catalyseur(s). La couverture en hydrogène dans l'étape b) est avantageusement comprise entre 50 et 1000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge fraîche, et de préférence entre 60 et 500 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge fraîche,  
35

de manière préférée entre 100 et 300 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge fraîche. La couverture en hydrogène est définie comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique de charge « fraîche », c'est-à-dire de la charge à traiter, éventuellement prétraitée, sans tenir compte de l'éventuelle fraction recyclée, à 15°C (en normaux m<sup>3</sup>, noté Nm<sup>3</sup>, de H<sub>2</sub> par m<sup>3</sup> de charge). Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle de l'étape b), peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé avantagusement issu de l'étape c) et/ou de l'étape d).

Une caractéristique importante du procédé selon l'invention est le fait que l'étape d'hydroconversion est effectuée dans une section réactionnelle permettant l'addition de catalyseur frais et de soutirage de catalyseur usagé sans arrêt de l'unité. De tels systèmes sont des unités d'hydroconversion opérées en lit bouillonnant, en lit entraîné et/ou encore en lit mobile. L'addition de catalyseur frais et de soutirage de catalyseur usagé peuvent ainsi être effectués en continu, en semi-continu ou périodiquement.

Les conditions opératoires utilisées dans l'étape b) d'hydroconversion permettent généralement d'atteindre une conversion par passe d'au moins 5 % poids, de préférence comprise entre 5 et 40 % poids en produits ayant au moins 80% en poids de composés ayant des points d'ébullition inférieurs ou égale à 150°C.

Avantagusement, l'étape d'hydroconversion permet l'hydrogénation d'au moins 80%, et de préférence de la totalité des oléfines restantes, mais aussi la conversion au moins en partie d'autres impuretés présentes dans la charge, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés azotés, les composés halogénés (notamment les composés chlorés), les composés oxygénés. De préférence, la teneur en azote en sortie de l'étape b) est inférieure à 10 ppm poids. L'étape b) 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 b) est inférieure à 10 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 2 ppm poids, et la teneur en silicium est inférieure à 5 ppm poids.

En appliquant des conditions opératoires assez sévères et/ou en choisissant des catalyseurs très actifs dans l'étape d'hydroconversion il est possible d'obtenir au moins une coupe hydrocarbonée qui peut être directement valorisée en l'incorporant à un pool carburant et/ou qui est directement compatible à un traitement dans une unité de vapocraquage sans la nécessité d'effectuer une étape d'hydrotraitement après l'hydroconversion. En effet, par le choix des conditions opératoires et/ou de catalyseurs adaptés, les réactions

d'hydrotraitement, notamment d'hydrodézotation, sont suffisamment effectuées dans l'étape d'hydroconversion.

#### **Etape b) d'hydroconversion en lit bouillonnant**

Ainsi, selon une première variante, l'étape b) d'hydroconversion est mise en œuvre dans une  
5 section réactionnelle d'hydroconversion mettant en œuvre au moins un réacteur à lit bouillonnant.

Le fonctionnement du réacteur à lit bouillonnant, y compris le recyclage des liquides du réacteur vers le haut au travers du lit de catalyseur agité est généralement bien connu. On fait passer un mélange de charge et d'hydrogène de bas en haut sur un lit de particules  
10 catalytiques à un débit tel que les particules sont soumises à un mouvement aléatoire forcé tandis que le liquide et le gaz traversent le lit de bas en haut. Le mouvement du lit catalytique est contrôlé par un flux de liquide de recyclage de telle manière que, en régime stationnaire, la masse du catalyseur ne s'élève pas au-dessus d'un niveau définissable dans le réacteur. Les vapeurs et le liquide en train d'être hydrogénés passent à travers le niveau supérieur du  
15 lit de particules catalytiques pour atteindre une zone sensiblement exempte de catalyseur, puis ils sont évacués de la partie supérieure du réacteur. Une fraction des liquides du réacteur est en permanence recyclée dans le réacteur. Les technologies à lits bouillonnants utilisent des catalyseurs supportés, généralement sous forme d'extrudés ou de billes dont le diamètre est généralement de l'ordre de 1mm ou inférieur à 1mm. Les catalyseurs restent à  
20 l'intérieur des réacteurs et ne sont pas évacués avec les produits. L'activité catalytique peut être maintenue constante grâce au remplacement en ligne du catalyseur. Il n'est donc pas nécessaire d'arrêter l'unité pour changer le catalyseur usagé, ni d'augmenter les températures de réaction le long du cycle pour compenser la désactivation. De plus, le fait de travailler à des conditions opératoires constantes permet d'obtenir des rendements et des  
25 qualités de produits constants le long du cycle. Aussi, du fait que le catalyseur est maintenu en agitation par un recyclage important de liquide, la perte de charge sur le réacteur reste faible et constante, et les exothermes de réaction sont rapidement moyennés sur le lit catalytique.

Le catalyseur usagé est en partie remplacé par du catalyseur frais par soutirage en bas du  
30 réacteur et introduction, soit en haut du réacteur soit en bas du réacteur, de catalyseur frais ou neuf à intervalle de temps régulier, c'est-à-dire par exemple par bouffée ou de façon quasi continue. On peut par exemple introduire du catalyseur frais tous les jours. Le taux de remplacement du catalyseur usé par du catalyseur frais peut être par exemple d'environ 0,01 kilogramme à environ 10 kilogrammes par mètre cube de charge. Ce soutirage et ce  
35 remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de

cette étape d'hydroconversion. L'unité comporte habituellement une pompe de recirculation interne permettant le maintien du catalyseur en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie du liquide soutiré en tête du réacteur et réinjecté en bas du réacteur. Il est également possible d'envoyer le catalyseur usé soutiré du réacteur dans une zone de

5 régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme, puis de renvoyer ce catalyseur régénéré dans l'étape d'hydroconversion. Il est également possible d'envoyer le catalyseur régénéré dans une zone de réjuvenation dans laquelle on effectue un traitement visant à améliorer l'activité du catalyseur (présulfuration, additivation...), puis de renvoyer ce catalyseur réjuvené dans l'étape d'hydroconversion.

10 Les catalyseurs utilisés en lit bouillonnant sont largement commercialisés. Ce sont des catalyseurs granulaires dont la taille n'atteint jamais celles des catalyseurs utilisés en lit entraîné. Le catalyseur est le plus souvent sous forme d'extrudés ou de billes. Typiquement, ils contiennent au moins un élément hydro-déshydrogénant déposé sur un support amorphe. Généralement, le catalyseur supporté comprend un métal du groupe VIII choisi dans le

15 groupe formé par le Ni, Pd, Pt, Co, Rh et/ou Ru, optionnellement un métal du groupe VIB choisi dans le groupe Mo et/ou W, sur un support minéral amorphe choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Les catalyseurs CoMo/alumine et NiMo/alumine sont les plus courants.

20 La teneur totale 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. 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,

25 la section réactionnelle d'hydroconversion de l'étape b) du procédé comprend un catalyseur d'hydroconversion comprenant entre 0,5% et 10% en poids de nickel, de préférence entre 0,7% et 8% en poids de nickel, et de manière particulièrement préférée entre 0,8% et 5% en poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids total du catalyseur d'hydroconversion, et entre 1,0% et 30% en poids de molybdène, de préférence entre 3,0%

30 et 29% en poids de molybdène, et de manière particulièrement préférée entre 5,0% et 25% en poids de molybdène, exprimé en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> par rapport au poids total du catalyseur d'hydroconversion, sur un support minéral, de préférence sur un support d'alumine.

Le support dudit catalyseur d'hydroconversion est avantageusement choisi parmi l'alumine,

35 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'hydroconversion comprend un support d'alumine, de manière préférée un support d'alumine dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque le trioxyde de bore  $B_2O_3$  est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % par rapport au poids total de l'alumine. L'alumine utilisée peut être par exemple une alumine  $\gamma$  (gamma) ou  $\eta$  (éta).

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

Avantageusement, ledit catalyseur d'hydroconversion utilisé dans l'étape b) du procédé présente une surface spécifique supérieure ou égale à 250 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 300 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique dudit catalyseur d'hydroconversion est avantageusement inférieure ou égale à 800 m<sup>2</sup>/g, de préférence inférieure ou égale à 600 m<sup>2</sup>/g, en particulier inférieure ou égale à 400 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique du catalyseur d'hydroconversion 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 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.

Les catalyseurs d'hydroconversion se distinguent des catalyseurs d'hydrotraitement notamment par une porosité adaptée aux traitements des impuretés, notamment métalliques, et en particulier par la présence de macroporosité.

Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydroconversion 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.

### Etape b) d'hydroconversion en lit entraîné

Selon une deuxième variante, l'étape b) d'hydroconversion est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydroconversion mettant en œuvre au moins un réacteur à lit entraîné, aussi appelé réacteur slurry selon la technologie anglo-saxonne. La charge, l'hydrogène et le catalyseur sont injectés par le bas et circulent en courant ascendant. L'effluent hydroconverti et l'hydrogène non consommé ainsi que le catalyseur sont soutirés par le haut. Les technologies d'hydroconversion en slurry utilisent un catalyseur dispersé sous forme de très petites particules, dont la taille est de quelques dizaines de microns ou moins (généralement 0,001 à 100 µm). Les catalyseurs, ou leurs précurseurs, sont injectés avec la charge à convertir à l'entrée des réacteurs. Les catalyseurs traversent les réacteurs avec les charges et les produits en cours de conversion, puis ils sont entraînés avec les produits de réaction hors des réacteurs. On les retrouve après séparation dans la fraction la plus lourde.

Le catalyseur en slurry est un catalyseur contenant de préférence au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru. Ces catalyseurs sont généralement monométalliques ou bimétalliques (en combinant par exemple un élément du groupe VIII non-noble (Co, Ni, Fe) et un élément du groupe VIB (Mo, W).

Les catalyseurs utilisés peuvent être des poudres de solides hétérogènes (tels que des minerais naturels, du sulfate de fer, etc...), des catalyseurs dispersés issus de précurseurs solubles dans l'eau ("water soluble dispersed catalyst" selon la terminologie anglo-saxonne) tels que l'acide phosphomolybdique, le molybdate d'ammonium, ou un mélange d'oxyde Mo ou Ni avec de l'ammoniaque aqueux.

De préférence, les catalyseurs utilisés sont issus de précurseurs solubles dans une phase organique ("oil soluble dispersed catalyst" selon la terminologie anglo-saxonne). Les précurseurs sont des composés organométalliques tels que les naphtésates de Mo, de Co, de Fe, ou de Ni ou tels que des composés multi-carbonyl de ces métaux, par exemple 2-ethylhexanoates de Mo ou Ni, acétylacétonates de Mo ou Ni, sels d'acides gras C7-C12 de Mo ou W, etc. Ils peuvent être utilisés en présence d'un agent tensio-actif pour améliorer la dispersion des métaux, lorsque le catalyseur est bimétallique.

Les catalyseurs se trouvent sous forme de particules dispersées, colloïdales ou non selon la nature du catalyseur. De tels précurseurs et catalyseurs utilisables dans le procédé selon l'invention sont largement décrits dans la littérature.

La concentration du catalyseur, exprimée en élément métallique est généralement entre 1 et 10000 ppm par rapport à la charge.

En général, les catalyseurs sont préparés avant d'être injectés dans la charge. Le procédé de préparation est adapté en fonction de l'état dans lequel se trouve le précurseur et de sa nature. Dans tous les cas, le précurseur est sulfuré (ex-situ ou in-situ) pour former le catalyseur dispersé dans la charge.

- 5 Pour le cas préféré des catalyseurs dits solubles dans l'huile, dans un procédé typique, le précurseur est mélangé à une charge carbonée (qui peut être une partie de la charge à traiter, une charge externe, une fraction recyclée...), le mélange est éventuellement séché au moins en partie, puis ou simultanément sulfuré par addition d'un composé soufré (H<sub>2</sub>S préféré) et chauffé. Les préparations de ces catalyseurs sont décrites dans l'art antérieur.
- 10 Des additifs peuvent être ajoutés lors de la préparation du catalyseur ou au catalyseur en slurry avant qu'il soit injecté dans le réacteur. Ces additifs sont décrits dans la littérature.

Les additifs solides préférés sont des oxydes minéraux tels que l'alumine, la silice, des oxydes mixtes Al/Si, des catalyseurs usagés supportés (par exemple, sur alumine et/ou silice) contenant au moins un élément du groupe VIII (tel que Ni, Co) et/ou au moins un

15 élément du groupe VIB (tel que Mo, W). On citera par exemple les catalyseurs décrits dans la demande US2008/177124. Des solides carbonés à faible teneur d'hydrogène (par exemple 4% d'hydrogène) comme du coke, éventuellement prétraités, peuvent être également utilisés. On peut également utiliser des mélanges de tels additifs. Leurs tailles de

20 particules sont de préférence inférieures à 1 mm. La teneur en éventuel additif solide présent à l'entrée de la zone réactionnelle d'hydroconversion en lit entraîné est comprise entre 0 et 10% pds préférentiellement entre 1 et 3% pds, et la teneur des solutions catalytiques est comprise entre 0 et 10% pds, de préférence entre 0 et 1% pds par rapport au poids de la charge injectée.

Lorsqu'on effectue l'étape b) d'hydroconversion dans un réacteur à lit entraîné, une étape de

25 filtration afin de récupérer le catalyseur est nécessaire avant d'envoyer l'effluent hydroconverti dans l'étape c).

### Etape b) d'hydroconversion en lit mobile

Selon une troisième variante, l'étape b) d'hydroconversion est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydroconversion mettant en œuvre au moins un réacteur à lit mobile.

La charge et l'hydrogène peuvent circuler en écoulement ascendant dans les réacteurs à lit mobile (procédés à contre-courant) ou en écoulement descendant (procédés à co-courant).  
5 Le catalyseur s'écoule progressivement par gravité de haut en bas et en écoulement piston à l'intérieur de la zone catalytique. Il est soutiré par le bas par tout moyen approprié, par exemple un élévateur (dit « lift » selon la terminologie anglo-saxonne). Un dispositif en ligne assure le renouvellement semi continu du catalyseur des réacteurs à lit mobile : une partie  
10 du catalyseur usé est soutirée en fond de réacteur tandis que du catalyseur frais est introduit en tête de réacteur. La température y est contrôlée par des trempes inter- ou intraréacteurs.

De préférence, on utilise des catalyseurs sphériques de diamètre compris entre 0,5 et 6 mm et de manière préférée entre 1 et 3 mm plutôt que des catalyseurs extrudés pour obtenir un  
15 meilleur écoulement. Lors du soutirage du catalyseur usagé en bas de réacteur, la totalité du lit catalytique se déplaçant en écoulement piston, se déplace vers le bas d'une hauteur correspondant au volume de catalyseur soutiré. Le taux d'expansion du lit catalytique fonctionnant en lit mobile est avantageusement inférieur à 15%, de préférence inférieur à 10%, de manière préférée inférieure à 5% et de manière plus préférée inférieure à 2%. Le taux d'expansion est mesuré selon une méthode connue de l'homme du métier.

20 Le catalyseur d'hydroconversion utilisé dans le lit mobile de l'étape b) du procédé selon l'invention est avantageusement un catalyseur comprenant un support, de préférence amorphe et de manière très préférée de l'alumine et au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt et de préférence le nickel, ledit élément du groupe VIII étant de préférence utilisé en association avec au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le  
25 molybdène et le tungstène et de préférence, le métal du groupe VIB est le molybdène. De préférence, le catalyseur d'hydroconversion comprend le nickel en tant qu'élément du groupe VIII et le molybdène en tant qu'élément du groupe VIB. La teneur nickel est avantageusement comprise entre 0,5 à 10 % exprimée en poids d'oxyde de nickel (NiO) et de préférence entre 0,7 à 6 % poids, et la teneur en molybdène est avantageusement  
30 comprise entre 1 et 30 % exprimée en poids de trioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ), et de préférence entre 4 et 20 % poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage poids par rapport au poids total du catalyseur. Ce catalyseur est avantageusement sous forme d'extrudés ou de billes. Ce catalyseur peut également avantageusement contenir du phosphore et de préférence une teneur en anhydride phosphorique  $\text{P}_2\text{O}_5$  inférieure à 20% et  
35 de manière préférée inférieure à 10% poids, les pourcentages étant exprimés en

pourcentage poids par rapport au poids total du catalyseur. Le catalyseur peut aussi être un catalyseur additivé d'un composé organique tel que décrit ci-dessus.

Selon une autre variante encore, l'étape b) d'hydroconversion peut être mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydroconversion mettant en œuvre une combinaison d'au moins un réacteur à lit bouillonnant, d'au moins un réacteur à lit en lit entraîné et/ou d'au moins un réacteur à lit mobile et ceci dans n'importe quel ordre.

De préférence, l'étape b) est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydroconversion mettant en œuvre au moins un réacteur à lit bouillonnant.

### **Etape c) de séparation**

10 Selon l'invention, le procédé de traitement comprend une étape c) de séparation, avantageusement mise en œuvre dans au moins une section de lavage/séparation, alimentée au moins par l'effluent hydroconverti issu de l'étape b), et une solution aqueuse, pour obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné.

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

L'effluent aqueux obtenu à l'issue de l'étape c) comprend avantageusement des sels d'ammonium et/ou de l'acide chlorhydrique.

Cette étape c) de séparation permet en particulier d'éliminer les sels de chlorure d'ammonium, qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par l'hydrogénation des composés chlorés sous forme HCl notamment lors des étapes a) et b) puis dissolution dans l'eau, et les ions ammonium, générés par l'hydrogénation des composés azotés sous forme de  $\text{NH}_3$  notamment lors de l'étape b) et/ou apportés par injection d'une amine puis dissolution dans l'eau, et ainsi de limiter les risques de bouchage, en particulier dans les lignes de transfert et/ou dans les sections du procédé de l'invention et/ou les lignes de transfert vers le vapocraqueur, dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium. Il permet aussi d'éliminer l'acide chlorhydrique formé par la réaction des ions hydrogène et des ions chlorures ainsi qu'une partie du CO et du  $\text{CO}_2$  s'il y a de l'oxygène dans l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR.

En fonction de la teneur en composés chlorés dans la charge initiale à traiter, un flux contenant une amine telle que par exemple la monoéthanolamine, la diéthanolamine et/ou la monodiéthanolamine peut être injecté en amont de l'étape a) d'hydrogénation sélective et/ou l'étape b) d'hydroconversion et/ou l'étape c) de séparation, de préférence en amont de l'étape a) d'hydrogénation sélective lorsqu'elle est présente afin d'assurer une quantité suffisante en ions ammonium pour combiner les ions chlorure formés lors de l'étape d'hydroconversion, permettant ainsi de limiter la formation d'acide chlorhydrique et ainsi de limiter la corrosion en aval de la section de séparation.

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

L'étape c) de séparation est avantageusement opérée à une température comprise entre 20 et 450°C, préférentiellement entre 50 et 450°C, de préférence entre 100 et 440°C, de manière préférée entre 200 et 420°C. Il est important d'opérer dans cette gamme de température (et donc de ne pas trop refroidir l'effluent hydroconverti) au risque de bouchage dans les lignes dû à la précipitation des sels de chlorure d'ammonium. Avantageusement, l'étape c) de séparation est opérée à une pression proche de celle mise en œuvre dans les étapes a) et/ou b), de préférence entre 1,0 et 20,0 MPa, de manière à faciliter le recyclage d'hydrogène.

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

Dans un mode de réalisation éventuel de l'invention, l'étape c) de séparation comprend l'injection d'une solution aqueuse dans l'effluent hydroconverti issu de l'étape b), suivi de la section de lavage/séparation comprenant avantageusement une phase de séparation permettant d'obtenir au moins un effluent aqueux chargé en sels d'ammonium, un effluent hydrocarboné liquide lavé et un effluent gazeux partiellement lavé. L'effluent aqueux chargé en sels d'ammonium et l'effluent hydrocarboné liquide lavé peuvent ensuite être séparés dans un ballon décanteur afin d'obtenir ledit effluent hydrocarboné et 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 hydrocarboné, 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  
5 décanteur peut éventuellement être mélangé avec ledit flux aqueux acide, et être utilisé, éventuellement en mélange avec ledit flux aqueux acide dans un circuit de recyclage d'eau pour alimenter l'étape c) de séparation en ladite solution aqueuse en amont de la section de lavage/séparation et/ou en ledit flux aqueux 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  
10 purge permettant d'évacuer les sels dissous.

La ou les fractions gaz issue(s) de l'étape c) de séparation peut (peuvent) faire l'objet de purification(s) et de séparation(s) complémentaire(s) en vue de récupérer au moins un gaz riche en hydrogène pouvant être recyclé en amont des étapes a) et/ou b) et/ou des hydrocarbures légers, notamment de l'éthane, du propane et du butane, qui peuvent  
15 avantageusement être envoyés séparément ou en mélange dans un ou des fours de l'étape e) de vapocraquage de manière à accroître le rendement global en oléfines.

L'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation est envoyé, en partie ou en totalité, vers l'étape d) de fractionnement. Une partie de l'effluent hydrocarboné issue de l'étape c) peut aussi être envoyée directement en entrée d'une unité de vapocraquage ou encore être  
20 recyclée dans les étapes a) et/ou b).

#### **Etape d) de fractionnement (optionnelle)**

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de fractionnement de tout ou partie, de manière préférée de la totalité, de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir au moins un flux gazeux et au moins deux flux hydrocarbonés liquides, lesdits deux flux  
25 hydrocarbonés liquides étant au moins une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C, en particulier entre 80 et 150°C, et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.

L'étape d) permet en particulier d'éliminer les gaz dissous dans l'effluent liquide  
30 hydrocarboné, comme par exemple de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures légers ayant 1 à 4 atomes de carbone.

L'étape d) 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.

Selon un mode de réalisation, l'étape d) peut être opérée dans une section comprenant avantageusement au moins une colonne de stripage équipée d'un circuit de reflux comprenant un ballon de reflux. Ladite colonne de stripage est alimentée par l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape c) et par un flux de vapeur d'eau. L'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape c) peut être éventuellement réchauffé avant l'entrée dans la colonne de stripage. Ainsi, les composés les plus légers sont entraînés en tête de colonne et dans le circuit de reflux comprenant un ballon de reflux dans lequel s'opère une séparation gaz/liquide. La phase gazeuse qui comprend les hydrocarbures légers, est soutirée du ballon de reflux, en un flux gazeux. La coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C est avantageusement soutirée du ballon de reflux. La coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C est avantageusement soutirée en fond de colonne de stripage.

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

La coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C et la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C, éventuellement mélangés, peu(ven)t être envoyés, en tout ou partie, vers une unité de vapocraquage, à l'issue de laquelle des oléfines pourront être (re)formées pour participer à la formation de polymères. De préférence, une partie seulement des dites coupes est envoyée vers une unité de vapocraquage ; au moins une fraction de la partie restante est éventuellement recyclée dans au moins une des étapes du procédé et/ou envoyée vers une unité de stockage carburant, par exemple une unité de stockage naphta, une unité de stockage diesel ou une unité de stockage kérosène, issu de charges pétrolières conventionnelles.

Selon un mode préféré, la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C, tout ou partie, est envoyée vers une unité de vapocraquage, tandis que la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C est recyclée dans l'étape a) et/ou b), et/ou envoyée vers une unité de stockage carburant.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape d) de fractionnement peut permettre d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C, de préférence entre 80 et 150°C, et, une coupe distillats moyens comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C et

inférieur à 360°C, et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 360°C, dite coupe hydrocarbonée lourde. La coupe naphta peut être envoyée, en tout ou partie, vers une unité de vapocraquage et/ou vers le pool naphta issu de charges pétrolières conventionnelles, elle peut encore être recyclée; la coupe distillats moyens peut également être, en tout ou partie, soit envoyée vers une unité de vapocraquage, soit vers un pool diesel issu de charges pétrolières conventionnelles, soit être recyclée ; la coupe lourde peut quant à elle être envoyée, au moins en partie, vers une unité de vapocraquage, ou être recyclée, notamment dans l'étape b) d'hydroconversion.

Dans un autre mode de réalisation particulier, l'étape d) de fractionnement peut permettre d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C, de préférence entre 80 et 150°C, et une coupe kérosène comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C et inférieur ou égale à 280°C, une coupe diesel comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 280°C et inférieur à 360°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 360°C, dite coupe hydrocarbonée lourde. La coupe naphta, la coupe kérosène et/ou la coupe diesel peuvent être, en tout ou partie, soit envoyée vers une unité de vapocraquage, soit respectivement vers un pool naphta, kérosène ou diesel issu de charges pétrolières conventionnelles, soit être recyclées ; la coupe lourde peut quant à elle être envoyée, au moins en partie, vers une unité de vapocraquage, ou être recyclée, notamment dans l'étape b) d'hydroconversion.

Dans un autre mode de réalisation particulier la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C issue de l'étape d) est fractionnée en une coupe naphta lourde comprenant des composés ayant un point d'ébullition entre 80 et 150°C et une coupe naphta légère comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieure à 80°C, au moins une partie de ladite coupe naphta lourde étant envoyée vers un complexe aromatique comportant au moins une étape de reformage du naphta en vue de produire des composés aromatiques. Selon ce mode de réalisation, au moins une partie de la coupe naphta légère est envoyée dans l'étape e) de vapocraquage décrite ci-dessous.

La ou les fractions gaz issue(s) de l'étape d) 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 e) de vapocraquage de manière à accroître le rendement global en oléfines.

**Etape e) de vapocraquage (optionnelle)**

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

- 5 De manière avantageuse, la ou les fractions gaz issue(s) de l'étape c) de séparation et/ou d) de fractionnement et contenant de l'éthane, du propane et du butane, peut (peuvent) en tout ou partie être également envoyé vers l'étape e) de vapocraquage.

Ladite étape e) 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 e) de vapocraquage optionnelle et après la séparation (ou le fractionnement). La quantité d'eau introduite, avantageusement sous forme de vapeur d'eau, est

10  
15  
20

avantageusement comprise entre 0,3 et 3,0 kg d'eau par kg de composés hydrocarbonés en entrée de l'étape e). De préférence, l'étape e) optionnelle est réalisée dans plusieurs fours de pyrolyse en parallèle de manière à adapter les conditions opératoires aux différents flux alimentant l'étape e) notamment issus de l'étape d), et aussi à gérer les temps de décokage des tubes. Un four comprend un ou plusieurs tubes disposés en parallèle. Un four peut également désigner un groupe de fours opérant en parallèle. Par exemple, un four peut être dédié au craquage de la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C.

Les effluents des différents fours de vapocraquage sont généralement recombinaés avant séparation en vue de constituer un effluent. Il est entendu que l'étape e) de vapocraquage

25

comporte les fours de vapocraquage mais aussi les sous étapes associées au vapocraquage bien connues de l'Homme du métier. Ces sous étapes peuvent comporter notamment des échangeurs de chaleur, des colonnes et des réacteurs catalytiques et des recyclages vers les fours. Une colonne permet généralement de fractionner l'effluent en vue de récupérer au moins une fraction légère comprenant de l'hydrogène et des composés ayant 2 à 5 atomes

30

de carbone, et une fraction comprenant de l'essence de pyrolyse, et éventuellement une fraction comprenant de l'huile de pyrolyse. Des colonnes permettent de séparer les différents constituants de la fraction légère de fractionnement afin de récupérer au moins une coupe riche en éthylène (coupe C2) et une coupe riche en propylène (coupe C3) et éventuellement une coupe riche en butènes (coupe C4). Les réacteurs catalytiques permettent notamment

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

- 5 Cette étape e) de vapocraquage permet d'obtenir au moins un effluent contenant des oléfines comprenant 2, 3 et/ou 4 atomes de carbone (c'est-à-dire des oléfines en C2, C3 et/ou C4), à des teneurs satisfaisantes, en particulier supérieures ou égales à 30% poids, notamment supérieures ou égales 40% poids, voire supérieures ou égales 50% poids d'oléfines totales comprenant 2, 3 et 4 atomes de carbone par rapport au poids de l'effluent
- 10 de vapocraquage considéré. Lesdites oléfines en C2, C3 et C4 peuvent ensuite être avantageusement utilisées comme monomères de polyoléfines.

### Variantes du procédé

- Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse comprend, de préférence consiste en, l'enchaînement des
- 15 étapes, et de préférence dans l'ordre donné :
- b) d'hydroconversion, c) de séparation.

- Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse comprend, de préférence consiste en, l'enchaînement des étapes, et de préférence dans l'ordre donné :
- 20 b) d'hydroconversion, c) de séparation, d) de fractionnement.

- Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse comprend, de préférence consiste en, l'enchaînement des étapes, et de préférence dans l'ordre donné :
- a) hydrogénation sélective, b) d'hydroconversion, c) de séparation, d) de fractionnement.

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

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

- 30 Bien que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une huile de pyrolyse qui peut être directement valorisée en l'incorporant à un pool carburant et/ou qui est directement compatible à un traitement dans une unité de vapocraquage sans la nécessité d'effectuer d'autres traitements à base d'hydrogène en dehors de l'hydroconversion, le procédé peut en

outre inclure une étape d'hydrotraitement et éventuellement une étape d'hydrocraquage qui peuvent être effectuées à différents endroits du procédé selon l'invention.

- **Etape c) d'hydrotraitement (optionnelle)**

Selon l'invention, le procédé de traitement peut comprendre une étape d'hydrotraitement qui  
5 peut être effectuée avant ou après l'étape c) de séparation, ou encore après l'étape d) de fractionnement, notamment de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.

Avantageusement, l'étape d'hydrotraitement met en œuvre les réactions d'hydrotraitement bien connues de l'homme du métier, et plus particulièrement des réactions d'hydrotraitement  
10 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.

L'étape d'hydrotraitement est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques,  
15 n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement.

Lorsque l'étape d'hydrotraitement est effectuée avant l'étape c) de séparation, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est alimentée par au moins une partie dudit effluent d'hydroconverti issu de l'étape b) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir  
20 un effluent hydrotraité.

Lorsque l'étape d'hydrotraitement est effectuée après l'étape c) de séparation, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est alimentée par au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape c) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrotraité.

25 Lorsque l'étape d'hydrotraitement est effectuée après l'étape d) de fractionnement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est alimentée par au moins une partie de ladite coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrotraité.

30 Ladite section réactionnelle d'hydrotraitement est avantageusement mise en œuvre à une température moyenne d'hydrotraitement entre 250 et 430°C, de préférence entre 300 et 400°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 20,0 MPa abs., de préférence entre 3,0 et 15,0 MPa abs, et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 et 5,0 h<sup>-1</sup>, préférentiellement entre 0,2 et 2,0 h<sup>-1</sup>, de manière préférée

entre 0,2 et 1,0 h<sup>-1</sup>. La couverture en hydrogène dans l'étape d'hydrotraitement est avantageusement comprise entre 50 et 2000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge qui alimente l'étape d'hydrotraitement, et de préférence entre 100 et 1000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge, de manière préférée entre 120 et 800 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge.

- 5 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 d'hydrogénation sélective a).

10 Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle de l'étape d'hydrotraitement, peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé avantageusement issu de l'étape c) et/ou de l'étape d).

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

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

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

30 Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans ladite étape d'hydrotraitement 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  
5 US 2007/080099.

En particulier, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend un support, de préférence minéral, et au moins un élément métallique ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Ledit élément métallique ayant une fonction hydro-déshydrogénante comprend avantageusement au moins un élément du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe constitué par le  
10 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 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. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre le métal (ou les métaux) du groupe VIB  
15 par rapport au métal (ou aux métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 1,0 et 20, de manière préférée entre 2,0 et 10. Par exemple, la section réactionnelle d'hydrotraitement de l'étape c) du procédé comprend un catalyseur d'hydrotraitement comprenant entre 0,5% et 10% en poids de nickel, de préférence entre 1% et 8% en poids de nickel, exprimé en oxyde de nickel NiO par rapport au poids total du catalyseur  
20 d'hydrotraitement, et entre 1,0% et 30% en poids total de molybdène et/ou de tungstène, de préférence entre 3,0% et 29% en poids, exprimé en oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> ou en oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> par rapport au poids total du catalyseur d'hydrotraitement, sur un support minéral.

Le support dudit catalyseur d'hydrotraitement est avantageusement choisi parmi l'alumine, la  
25 silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges. Ledit support peut en outre renfermer avantageusement 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  
30 support d'alumine dopé avec du phosphore et éventuellement du bore. Lorsque l'anhydride phosphorique P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total de l'alumine. Lorsque le trioxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présent, sa concentration est inférieure à 10% en poids par rapport au poids de l'alumine et avantageusement d'au moins  
35 0,001 % par rapport au poids total de l'alumine. L'alumine utilisée peut être par exemple une alumine γ (gamma) ou η (éta).

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

Avantageusement, ledit catalyseur d'hydrotraitement utilisé dans l'étape d'hydrotraitement présente une surface spécifique supérieure ou égale à 250 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure ou égale à 300 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique dudit catalyseur d'hydrotraitement est

5 avantageusement inférieure ou égale à 800 m<sup>2</sup>/g, de préférence inférieure ou égale à 600 m<sup>2</sup>/g, en particulier inférieure ou égale à 400 m<sup>2</sup>/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 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the  
10 American Chemical Society", 6Q, 309 (1938). Une telle surface spécifique permet d'améliorer encore l'élimination des contaminants, en particulier des métaux comme le silicium.

Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrotraitement tel que décrit plus haut comprend en outre un ou plusieurs composés organiques contenant de l'oxygène et/ou de  
15 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  
20 sucres.

Lorsque l'étape d'hydrotraitement est effectuée avant l'étape c) de séparation et après l'étape b) d'hydroconversion, et selon une première variante, ladite étape d'hydrotraitement est effectuée sans étape de séparation intermédiaire entre l'étape d'hydroconversion b) et l'étape d'hydrotraitement. L'effluent issu de l'étape d'hydroconversion b) ne subit aucune  
25 étape de séparation intermédiaire d'un flux gazeux entre l'étape d'hydroconversion b) et l'étape d'hydrotraitement. Cette configuration peut être qualifiée de schéma intégré. Par « sans étape de séparation intermédiaire », on entend dans la présente invention le fait qu'au moins une partie de l'effluent issu de l'étape d'hydroconversion b) est introduit dans la section permettant la mise en œuvre de l'étape d'hydrotraitement sans changer de  
30 composition chimique et sans perte de pression significative. On entend par « séparation » un ou plusieurs ballons séparateurs et/ou une ou plusieurs colonnes de stripage ou de distillation, ces équipements pouvant opérés à des températures ou des pressions différentes. Par « perte de pression significative », on entend une perte de pression provoquée par une vanne ou une turbine de détente, qu'on pourrait estimer à une perte de  
35 pression de plus de 10% de la pression totale. L'homme du métier utilise généralement ces pertes de pression ou détentes lors des étapes de séparation.

Dans un mode de réalisation, la totalité de l'effluent issu de l'étape d'hydroconversion b) est introduit dans la section permettant la mise en œuvre de l'étape d'hydrotraitement.

Dans un autre mode de réalisation, seule une partie de l'effluent issu de l'étape d'hydroconversion b) est introduit dans la section permettant la mise en œuvre de l'étape d'hydrotraitement. Ce mode de réalisation n'est toutefois pas contradictoire avec le fait que le procédé soit sans étape de séparation intermédiaire. Ce mode de réalisation peut consister à diviser l'effluent de l'étape d'hydroconversion b) en deux flux ayant la même composition, l'un allant vers l'étape d'hydrotraitement situé en aval de celui-ci. Ce mode de réalisation peut donc s'apparenter à un court-circuit partiel de la section d'hydrotraitement mais, pour la partie de l'effluent de la section d'hydroconversion b) allant vers la section d'hydrotraitement, il n'y a ni séparation, ni modification de la composition chimique, ni perte de pression significative. Une autre variante de ce mode de réalisation en court-circuit peut consister à diviser l'effluent de l'étape d'hydroconversion b) en plusieurs flux ayant la même composition, et à envoyer un ou plusieurs de ces flux à l'entrée d'un premier réacteur d'hydrotraitement et un ou plusieurs autres de ces flux vers un ou plusieurs réacteurs d'hydrotraitement en aval.

Lorsque l'étape d'hydrotraitement est effectuée avant l'étape c) de séparation et après l'étape b) d'hydroconversion, et selon une deuxième variante, ladite étape d'hydrotraitement est effectuée avec une étape de séparation intermédiaire entre l'étape d'hydroconversion b) et l'étape d'hydrotraitement. Avantageusement, ladite étape de séparation intermédiaire comprend une étape de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir au moins un flux gazeux, une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 360°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 360°C. Ladite coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 360°C est ensuite introduite dans l'étape d'hydrotraitement, tandis que la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 360°C est de préférence recyclée dans l'étape b) d'hydroconversion.

Lorsque l'étape d'hydrotraitement est effectuée avant l'étape c) de séparation et après l'étape b) d'hydroconversion et afin d'éviter d'entraîner des fines de catalyseurs et/ou des catalyseurs issues de l'étape b) d'hydroconversion dans ladite section réactionnelle d'hydrotraitement, des moyens de récupération peuvent être mise en amont ou à l'entrée de ladite section réactionnelle d'hydrotraitement, par exemples un ou plusieurs filtre(s) ou encore des internes de réacteurs, par exemple de type plateaux filtrants, peuvent être utilisés. Un exemple de plateau filtrant est décrit dans le brevet FR3051375.

- **Etape d'hydrocraquage (optionnelle)**

Selon l'invention, le procédé de traitement peut comprendre une étape d'hydrocraquage effectuée soit après une étape d'hydrotraitement, soit après l'étape d) de fractionnement, notamment de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.

Avantageusement, l'étape d'hydrocraquage 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 150°C en composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C contenus dans l'effluent hydrotraité ou séparés lors de l'étape d) de fractionnement. D'autres réactions, comme l'hydrogénation des oléfines, des aromatiques, l'hydrodémétallation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodézotation, etc. peuvent se poursuivre.

Les composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C ont un BMCI élevé et contiennent par rapport à des composés plus légers, plus de composés naphténiques, naphténo-aromatiques et aromatiques menant ainsi à un ratio C/H plus élevé. Ce ratio élevé est une cause de cokage dans le vapocraqueur, nécessitant ainsi des fours de vapocraquage dédiés à cette coupe. Lorsqu'on souhaite minimiser le rendement de ces composés lourds (coupe diesel) 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.

L'étape d'hydrocraquage est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage.

Lorsque l'étape d'hydrocraquage est effectuée après une étape d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est alimentée par au moins une partie dudit effluent hydrotraité et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrocraqué, ladite étape d'hydrotraitement pouvant être effectuée avant ou après l'étape c) de séparation, ou encore après l'étape d) de fractionnement comme décrit ci-dessus.

Lorsque l'étape d'hydrocraquage est effectuée après l'étape d) de fractionnement, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est alimentée par au moins une partie de ladite coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

Ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est avantageusement mise en œuvre à une température moyenne entre 250 et 450°C, de préférence entre 320 et 440°C, à une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs., de préférence entre 2 et 18,0 MPa abs, et à une vitesse volumique horaire (VVH) entre 0,1 et 10,0 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 et 5,0 h<sup>-1</sup>, préférentiellement entre 0,2 et 4 h<sup>-1</sup>. La couverture en hydrogène dans l'étape d'hydrocraquage est avantageusement comprise entre 80 et 2000 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge fraîche qui alimente l'étape a) ou b), et de préférence entre 200 et 1800 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène par m<sup>3</sup> de charge fraîche qui alimente l'étape a) ou b). 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 d'hydrogénation sélective a).

Avantageusement, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage est mise en œuvre à une pression équivalente à celle utilisée dans la section réactionnelle de l'étape d'hydrotraitement.

Avantageusement, ladite étape d'hydrocraquage 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. Lorsqu'un réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, c'est-à-dire au moins deux, de préférence entre deux et dix, de manière préférée entre deux et cinq lits catalytiques, lesdits lits catalytiques sont de préférence disposés en série dans ledit réacteur.

L'étape d'hydrotraitement et l'étape d'hydrocraquage peuvent avantageusement être réalisées dans un même réacteur ou dans des réacteurs différents. Dans le cas où elles sont réalisées dans un même réacteur, le réacteur comprend plusieurs lits catalytiques, les premiers lits catalytiques comprenant le ou les catalyseurs d'hydrotraitement et les lits catalytiques suivants comprenant le ou les catalyseurs d'hydrocraquage.

L'étape d'hydrocraquage peut être effectuée en une ou deux étapes.

Lorsqu'elle est effectuée en deux étapes, on effectue un fractionnement de l'effluent issue de la première étape d'hydrocraquage permettant d'obtenir une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C, laquelle est introduite dans la deuxième étape d'hydrocraquage comprenant une deuxième section réactionnelle d'hydrocraquage dédiée, différente à la première section réactionnelle

d'hydrocraquage. Cette configuration est particulièrement adaptée lorsqu'on souhaite produire uniquement une coupe naphta.

La deuxième étape d'hydrocraquage est mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un 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 est alimentée par la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de la première étape d'hydrocraquage 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<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrocraqué qui peut être envoyé dans l'étape c) de séparation. 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.

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.

Ces conditions opératoires utilisées dans la ou les étape(s) d'hydrocraquage permettent généralement d'atteindre une conversion par passe supérieure à 15% poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 20 et 95% poids, en produits ayant au moins 80% en poids de composés ayant des points d'ébullition inférieurs ou égale à 150°C. 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 150°C, en particulier entre 80 et inférieur ou égal à 150°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 la deuxième étape d'hydrocraquage et le débit de la charge de l'étape a), préférentiellement ce ratio est compris entre 0,2 et 4, de manière préférée entre 0,5 et 2,5.

La ou les étape(s) d'hydrocraquage ne permet(tent) ainsi pas forcément de transformer tous les composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C en composés ayant un point

d'ébullition inférieur ou égal à 150°C. Après l'étape de fractionnement d), il peut rester donc une proportion plus ou moins importante de composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C. Pour augmenter la conversion, au moins une partie de cette coupe non convertie peut être recyclée comme décrit ci-dessous à la première étape d'hydrocraquage ou encore être envoyé dans une deuxième étape d'hydrocraquage. 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 150°C par rapport à la charge entrante, et de préférence entre 0,5% et 5% poids.

5

10

Conformément à l'invention, la ou les étape(s) d'hydrocraquage opère(nt) en présence d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage.

15

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 m<sup>2</sup>/g généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydro-déshydrogénante est apportée par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et/ou au moins un métal du groupe VIII.

20

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.

25

30

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.

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  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$  respectivement.

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

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

5 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.

10 Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrocraquage 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, 15 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.

La préparation des catalyseurs d'hydrogénation sélective (étape a), d'hydroconversion (étape b), d'hydrotraitement et d'hydrocraquage est connue et comprend généralement une 20 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 25 l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C. Avant leur utilisation dans une étape du procédé, les catalyseurs sont généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active. Le catalyseur de l'étape a) peut aussi être un catalyseur utilisé sous sa forme réduite, impliquant ainsi une étape de réduction dans sa préparation.

30 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 a) d'hydrogénation sélective et/ou l'étape b) d'hydroconversion et/ou l'étape d'hydrotraitement et/ou l'étape d'hydrocraquage lorsqu'elles sont présentes, de préférence en amont de l'étape a) d'hydrogénation sélective lorsqu'elle est présente et/ou l'étape b) d'hydroconversion afin d'assurer une quantité suffisante en soufre pour former ou maintenir l'espèce active du

catalyseur (sous forme soufré). 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 le gaz H<sub>2</sub>S, le soufre élémentaire, le CS<sub>2</sub>, 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.

Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle de l'étape d'hydrogénation sélective (étape a), d'hydroconversion (étape b), et les étapes d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage lorsqu'elles sont présentes peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé avantageusement issu de l'étape c) et/ou de l'étape d). 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.

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

- une étape a) d'hydrogénation sélective optionnelle d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR 1, en présence d'un gaz riche en hydrogène 2, et éventuellement d'une amine apportée par le flux 3 et éventuellement d'un agent sulfurant apporté par le flux 4, réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrogénation sélective, pour obtenir un effluent 5 ;
- une étape b) d'hydroconversion de l'effluent 5 issu de l'étape a), en présence d'hydrogène 6 réalisée dans au moins un réacteur en lit bouillonnant, à lit entraîné et/ou à lit mobile

comportant au moins un catalyseur d'hydroconversion, pour obtenir un effluent hydroconverti 7 ;

- une étape c) de séparation de l'effluent 7 réalisée en présence d'une solution aqueuse de lavage 8 et permettant d'obtenir au moins une fraction gazeuse 9 comprenant de l'hydrogène, une fraction aqueuse 10 contenant des sels dissous, et une fraction liquide hydrocarbonée 11 ;

- une étape d) de fractionnement de la fraction liquide hydrocarbonée 11 permettant d'obtenir au moins une fraction gazeuse 12, une coupe hydrocarbonée 13 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C et une coupe hydrocarbonée 14 comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.

A l'issue de l'étape d), au moins une partie des effluents hydrocarbonés liquides hydrocarbonés 13 et/ou 14 est envoyée(s) vers un procédé de vapocraquage (non représentée).

Optionnellement, une partie de ladite coupe hydrocarbonée 13 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C constitue un flux de recycle qui alimente les étapes a) et/ou b) respectivement (non représentée).

Optionnellement, une partie de ladite coupe hydrocarbonée 14 comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C constitue un flux de recycle qui alimente l'étape b) (non représentée).

Au lieu d'injecter le flux d'amine 3 et/ou l'agent sulfurant 4 en entrée de l'étape a) d'hydrogénation sélective, il est possible de l'injecter en entrée de chacune des étapes réactionnelles, notamment en entrée de l'étape d'hydroconversion b) et éventuellement en entrée des étapes d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage lorsqu'elles sont présentes. Il est également possible de ne pas injecter le flux d'amine 3 et/ou l'agent sulfurant 4, en fonction des caractéristiques de la charge.

Seules les principales étapes, avec les flux principaux, sont représentées sur la Figure 1, 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.

**Recyclage de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.**

Au moins une fraction de la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) de fractionnement peut être récupérée pour  
5 constituer un flux de recycle qui est envoyé en amont de ou directement vers au moins l'une des étapes réactionnelles du procédé selon l'invention, en particulier vers l'étape a) d'hydrogénation sélective et/ou l'étape d'hydroconversion b), et/ou une étape d'hydrotraitement et/ou au moins une étape d'hydrocraquage lorsqu'elles sont présentes. Eventuellement, une fraction du flux de recycle peut être envoyée vers l'étape a0)  
10 optionnelle.

Le flux de recycle peut alimenter lesdites étapes réactionnelles en une seule injection ou peut être divisé en plusieurs fractions pour alimenter les étapes réactionnelles en plusieurs injections, c'est-à-dire au niveau de différents lits catalytiques lorsque les réacteurs sont des réacteurs en lit fixe.

15 Avantageusement, la quantité du flux de recycle de la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge comprenant une huile de pyrolyse, c'est-à-dire la charge à traiter alimentant le procédé global, est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5, et préférentiellement supérieur ou égal à 0,001, de préférence supérieur ou égal à  
20 0,01, et de manière préférée supérieur ou égal à 0,1. De manière très préférée, la quantité du flux de recycle est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge comprenant une huile de pyrolyse est compris entre 0,2 et 5.

Selon une variante préférée, au moins une fraction de la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) de fractionnement est  
25 envoyée dans l'étape b) d'hydroconversion.

Selon une autre variante préférée, au moins une fraction de la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) de fractionnement est envoyée dans une étape d'hydrocraquage lorsqu'elle est présente.

Selon une autre variante préférée, au moins une fraction de la coupe comprenant des  
30 composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) de fractionnement est envoyée dans une deuxième étape d'hydrocraquage lorsqu'elle est présente.

Le recyclage d'une partie de la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C vers ou en amont de au moins une des étapes réactionnelles du procédé selon l'invention, et notamment vers l'étape b) d'hydroconversion et/ou vers les étapes d'hydrocraquage lorsqu'elles sont présentes permet avantageusement d'augmenter le rendement en coupe naphta ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C. Le recyclage permet également 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.

Une purge peut être installée sur le recycle de ladite de la coupe comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C. 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 150°C par rapport à la charge entrante, et de préférence entre 0,5% et 5%poids.

**15 Recyclage de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) et/ou de la coupe hydrocarbonée ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C issue de l'étape d)**

Une fraction de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation ou une fraction de la coupe ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C issue de l'étape d) de fractionnement, peut être récupérée pour constituer un flux de recycle qui est envoyé en amont de ou directement vers au moins l'une des étapes réactionnelles du procédé selon l'invention, en particulier vers l'étape a) d'hydrogénation sélective et/ou une étape d'hydrotraitement lorsqu'elle est présente. Eventuellement, une fraction du flux de recycle peut être envoyée vers l'étape a0) optionnelle de prétraitement.

Avantageusement, la quantité du flux de recycle, c'est-à-dire la fraction de produit obtenu recyclée, est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge comprenant une huile de pyrolyse, c'est-à-dire la charge à traiter alimentant le procédé global, est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5, 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 très préférée, la quantité du flux de recycle est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge comprenant une huile de pyrolyse est compris entre 0,2 et 5.

Avantageusement, pour les phases de démarrage du procédé, une coupe hydrocarbonée externe au procédé peut être utilisée comme flux de recycle. L'Homme du métier saura alors choisir ladite coupe hydrocarbonée.

Le recyclage d'une partie du produit obtenu vers ou en amont de au moins une des étapes réactionnelles du procédé selon l'invention 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.

- 5 Ledit effluent hydrocarboné ou le(s)dit(s) flux hydrocarboné(s) ainsi obtenu(s) par traitement selon le procédé de l'invention d'une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de CSR, 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 du(des)dit(s) flux hydrocarboné(s) est de préférence telle que :
- 10 - 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 0,5 ppm poids, avec :
- 15 une teneur en élément silicium (Si) inférieure ou égale à 5,0 ppm poids, de préférence 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 50 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm poids et de manière préférée inférieure ou égale à 5 ppm poids
- 20 - la teneur en asphaltènes est inférieure ou égale à 5,0 ppm poids,
- la teneur totale en élément chlore est inférieure ou égale à 10 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1,0 ppm poids,
- la teneur en composés oléfiniques (mono- et di-oléfiniques) est inférieure ou égale à 5,0% poids, de préférence inférieure ou égale à 2,0% poids, de manière préférée inférieure ou
- 25 égale à 0,1% poids.

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

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

#### **Méthodes d'analyse utilisées**

- Les méthodes d'analyses et/ou normes utilisées pour déterminer les caractéristiques des différents flux en particuliers de la charge à traiter et des effluents, sont connues de l'Homme du métier. Elles sont en particulier listées ci-dessous à titre de renseignements. D'autres

méthodes réputées équivalentes peuvent aussi être utilisées, notamment des méthodes équivalentes IP, EN ou ISO :

Tableau 1

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

- (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

**EXEMPLE (conforme à l'invention)**

La charge 1 traitée dans le procédé est une huile de pyrolyse de plastiques présentant les caractéristiques indiquées dans le tableau 2.

*Tableau 2 : caractéristiques de la charge*

Description	Méthodes	Unité	Huile de pyrolyse
Masse volumique @15°C	ASTM D4052	g/cm <sup>3</sup>	0,80
Teneur en Soufre	ISO 20846	ppm poids	300
Teneur en Azote	ASTM D4629	ppm poids	600
Indice d'acide	ASTM D664	mg KOH/g	0,1
Nombre de Brome	ASTM D1159	g/100g	100
Teneur en Di-oléfines à partir de l'indice d'anhydride Maléique	Méthode MAV	% poids	3,0
Teneur en Oxygénés	Combustion + Infra-rouge	ppm poids	11000
Teneur en Paraffines	UOP990-11	% poids	30
Teneur en Naphtènes et Oléfines	UOP990-11	% poids	65
Teneur en Aromatiques	UOP990-11	% poids	5
Teneur en Halogènes	ASTM D7359	ppm poids	150
Teneur en Chlorure	ASTM D7536	ppm poids	100
Teneur en Métaux :	ASTM D5185		
P		ppm poids	15
Fe		ppm poids	10
Si		ppm poids	60
Na		ppm poids	1
B		ppm poids	1
Distillation simulée	ASTM D2887		
0%		°C	40
10%		°C	90
30%		°C	145
50%		°C	200
70%		°C	250
90%		°C	310
100%		°C	400

La charge 1 est soumise à une étape b) d'hydroconversion réalisée en lit bouillonnant et en présence d'hydrogène 6, et d'un catalyseur de type NiMo (1% pds NiO et 6 % pds MoO<sub>3</sub>) sur alumine dans les conditions présentées dans le tableau 3.

*Tableau 3 : conditions de l'étape b) d'hydroconversion*

Température d'hydroconversion	°C	380
Pression Partielle d'Hydrogène	MPa abs	11,0
H <sub>2</sub> /HC (Couverture volumique d'hydrogène par rapport au volume de charge)	Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	300
VVH (débit volumique de charge étape b)/volume de catalyseurs)	h <sup>-1</sup>	1,5

- 5 L'effluent 7 issu de l'étape b) d'hydroconversion est envoyé à l'étape c) de séparation. Un flux d'eau est injecté en amont de l'étape c) de séparation. Les caractéristiques de l'effluent 11 (PI+) obtenu après l'étape c) de séparation sont présentées tableau 5.

L'effluent 11 (PI+) est ensuite envoyé à l'étape d) de fractionnement. Le tableau 4 donne les rendements des différentes fractions obtenues en sortie de l'étape d) de fractionnement, par rapport à la charge 1 en entrée de la chaîne de procédé.

10

*Tableau 4 : rendements des différents produits et fractions obtenus en sortie de l'étape d) de fractionnement*

H <sub>2</sub> S+ NH <sub>3</sub>	% poids	0,1
C1-C4	% poids	1,5
Fraction PI-150°C	% poids	35,5
Fraction 150°C+	% poids	63,8
Total	% poids	100,9

Les composés H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> sont principalement éliminés sous forme de sels dans la phase aqueuse éliminée à l'étape c) de séparation.

- 15 Les caractéristiques des fractions liquides PI-150°C et 150°C+ obtenues après l'étape d) de fractionnement sont présentés tableau 5 :

Tableau 5 : caractéristiques des fractions PI-150°C et 150°C+ après l'étape d) de fractionnement et de fraction PI+ après l'étape c) de séparation

		Fraction PI-150°C	Fraction 150 °C+	PI+
Masse volumique @ 15°C (ASTM D4052)	g/cm <sup>3</sup>	0,750	0,820	0,793
Teneur en :				
Soufre (ASTM D5453)	ppm poids	< 3	< 5	< 5
Azote (ASTM D4629)	ppm poids	< 5	< 10	< 10
Fe (ASTM D5185)	ppb poids	Non détecté	<50	<50
Métaux Totaux (ASTM D5185)	ppm poids	Non détecté	<1	Non détecté
Chlore (ASTM D7536)	ppb poids	Non détecté	< 25	< 25
Paraffines (UOP990-11)	% poids	55	50	52
Naphtènes (UOP990-11)	% poids	45	46	46
Oléfines (UOP990-11)	% poids	Non détecté	Non détecté	Non détecté
Aromatiques (UOP990-11)	% poids	<1	4	3
Distillation Simulée (ASTM D2887) en %				
0	°C	25	140	25
5	°C	32	162	46
10	°C	40	174	74
30	°C	82	226	132
50	°C	108	281	195
70	°C	126	346	284
90	°C	142	365	358
95	°C	146	385	372
100	°C	160	390	390

L'effluent 11 (PI+) et les fractions liquides 13 et 14 (PI-150°C et 150°C+) présentent tous les trois des compositions compatibles avec une unité de vapocraquage puisque :

- 5 - elles ne contiennent pas d'oléfines (mono- et di-oléfines) ;
- elles présentent des teneurs en élément chlore très faibles et inférieures à la limite requise pour une charge de vapocraqueur;
- les teneurs en métaux, en particulier en fer (Fe), sont elles aussi très faibles et inférieures aux limites requises pour une charge de vapocraqueur ( $\leq 5,0$  ppm poids, de manière très

préférée  $\leq 1$  ppm poids pour les métaux ;  $\leq 100$  ppb poids pour le Fe) ;

- enfin elles contiennent du soufre à des teneurs très inférieures aux limites requises pour une charge de vapocraqueur ( $\leq 500$  ppm poids, de préférence  $\leq 200$  ppm poids pour S et N).

- 5 Les fractions liquides PI-150°C et 150°C+ obtenues sont avantageusement ensuite envoyées vers un procédé de vapocraquage.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une charge comprenant une huile de pyrolyse de plastiques et/ou de combustibles solides de récupération, comprenant :

- 5 a) optionnellement, une étape d'hydrogénation sélective mise en œuvre dans une section réactionnelle 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 entre 100 et 280°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,3 et 10,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrogéné ;
- 10 b) une étape d'hydroconversion mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydroconversion, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit bouillonnant, à lit entraîné et/ou à lit mobile, comprenant au moins un catalyseur d'hydroconversion, ladite section réactionnelle d'hydroconversion étant alimentée au moins par ladite charge ou par ledit effluent hydrogéné issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite
- 15 section réactionnelle d'hydroconversion étant mise en œuvre à une température entre 300 et 450°C, une pression partielle d'hydrogène entre 5,0 et 20,0 MPa abs et une vitesse volumique horaire entre 0,03 et 2,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent d'hydroconverti ;
- c) une étape de séparation, alimentée par l'effluent hydroconverti issu de l'étape b) et une solution aqueuse, ladite étape étant opérée à une température entre 20 et 450°C, pour
- 20 obtenir au moins un effluent gazeux, un effluent aqueux et un effluent hydrocarboné,
- d) optionnellement, une étape de fractionnement de tout ou partie de l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c), pour obtenir au moins un effluent gazeux et au moins au moins une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à
- 25 150°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'effluent hydrocarboné issu de l'étape c) de séparation, ou au moins l'un des deux flux hydrocarboné(s) liquides issu(s) de l'étape d), est en tout ou partie envoyé vers une étape e) de vapocraquage réalisée dans au moins un four de pyrolyse à une température comprise entre 700 et 900°C et à une pression comprise

30 entre 0,05 et 0,3 MPa relatif.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel lorsque l'étape b) est mise en œuvre en lit bouillonnant ou en lit mobile, ledit catalyseur d'hydroconversion de l'étape b) comprend un catalyseur supporté comprenant un métal du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le Ni, Pd, Pt, Co, Rh et/ou Ru, optionnellement un métal du groupe VIB

35 choisi dans le groupe Mo et/ou W, sur un support minéral amorphe choisi dans le groupe

formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux, et lorsque l'étape b) est mis en œuvre en lit entraîné, ledit catalyseur d'hydroconversion de l'étape b) comprend un catalyseur dispersé contenant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Mo, Fe, Ni, W, Co, V, Ru.

- 5 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape a0) de prétraitement de la charge, ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre en amont de l'étape a) d'hydrogénation et comprenant une étape de filtration et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape d'adsorption.
- 10 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape d) de fractionnement comprend en outre un fractionnement permettant d'obtenir, outre un flux gazeux, une coupe naphta comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C, et une coupe kérosène comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C et inférieur ou égale à 280°C, une coupe diesel comprenant des  
15 composés ayant un point d'ébullition supérieur à 280°C et inférieur à 360°C et une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 360°C, dite coupe hydrocarbonée lourde.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape d) de fractionnement comprend en outre un fractionnement de la coupe hydrocarbonée  
20 comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 150°C en une coupe naphta légère comprenant des composés ayant un point d'ébullition inférieure à 80°C et une coupe naphta lourde comprenant des composés ayant un point d'ébullition entre 80 et 150°C.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel comprend en outre une étape  
25 d'hydrotraitement, ladite étape d'hydrotraitement étant effectuée avant ou après l'étape c) de séparation, ou encore après l'étape d) de fractionnement, ladite étape d'hydrotraitement étant 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  
30 réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée par au moins une partie dudit effluent d'hydroconverti issu de l'étape b), ou au moins une partie dudit effluent hydrocarboné issu de l'étape c) ou au moins une partie de ladite coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de l'étape d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en  
35 œuvre à une température entre 250 et 430°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,0 et

20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrotraité.

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

9. Procédé selon l'une des revendications 7 à 8, lequel comprend en outre une étape d'hydrocraquage, ladite étape d'hydrocraquage étant effectuée soit après une étape d'hydrotraitement, soit après l'étape d) de fractionnement, ladite étape d'hydrocraquage  
10 étant mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un 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 hydrotraité et/ou par la coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à  
15 150°C issue de l'étape d) 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<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

10. Procédé selon la revendication 9, lequel comprend en outre une deuxième étape  
20 d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un 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 une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C issue de la première étape  
25 d'hydrocraquage et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 250 et 450°C, une pression partielle d'hydrogène entre 1,5 et 20,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 10,0 h<sup>-1</sup>, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, dans lequel ledit catalyseur  
30 d'hydrocraquage comprend un support choisi parmi les alumines halogénées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange, et/ou au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et  
35 le platine.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant ladite étape a) d'hydrogénation sélective.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur d'hydrogénation sélective comprend un support choisi parmi l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et leurs mélanges et une fonction hydro-déshydrogénante  
5 comprenant soit au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB, soit au moins un élément du groupe VIII.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge a les propriétés suivantes :

- 10 - une teneur en aromatiques comprise entre 0 et 90 % poids,
- une teneur en halogénés comprise entre 2 et 5000 ppm poids,
- une teneur en éléments métalliques comprise entre 10 et 10000 ppm poids,
- dont une teneur en élément fer comprise entre 0 et 100 ppm poids,
- une teneur en élément silicium comprise entre 0 et 1000 ppm poids,
- 15 - une teneur en hétéroéléments apportés par des composés soufrés, des composés oxygénés et/ou des composés azotés comprise entre 0 et 20000 ppm poids.

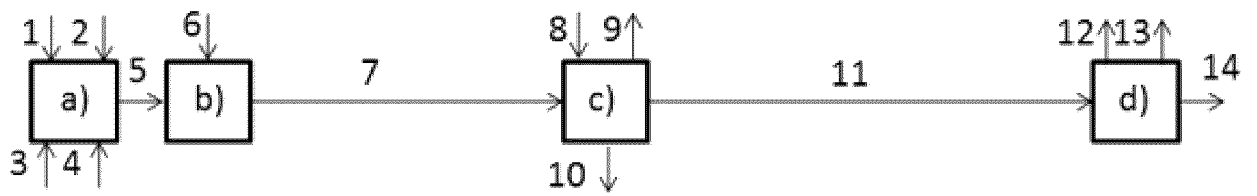
15. Produit susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.

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,
- 20 - dont une teneur en élément fer inférieure ou égale à 200 ppb poids,
- une teneur en élément silicium inférieure ou égale à 5,0 ppm poids,
- une teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm poids,
- une teneur en azote inférieure ou égale à 50 ppm poids,
- une teneur en élément chlore inférieure ou égale à 10 ppm poids.

25

Figure 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2022/078010**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C10G 1/00</i> (2006.01)i; <i>C10G 65/10</i> (2006.01)i; <i>C10G 45/36</i> (2006.01)i; <i>C10G 21/20</i> (2006.01)i; <i>C10G 31/08</i> (2006.01)i; <i>C10G 25/00</i> (2006.01)i; <i>C10G 49/10</i> (2006.01)i; <i>C10G 49/22</i> (2006.01)i; <i>C10G 9/36</i> (2006.01)i; <i>C10G 69/06</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2021165178 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 26 August 2021 (2021-08-26) claim 1 page 20, lines 18-27	1-15 16
X	WO 2021110395 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 10 June 2021 (2021-06-10) claims 1-13 page 17, lines 33-35 - page 18, lines 1-3	1-16
A	FR 2955118 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 July 2011 (2011-07-15) claim 1	1-16
A	FR 3101637 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 09 April 2021 (2021-04-09) claim 1	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>17 December 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>02 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Ruiz Martínez, C</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2022/078010**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021165178	A1	26 August 2021	AU	2021222788	A1	21 July 2022
				BR	112022015927	A2	04 October 2022
				CA	3161075	A1	26 August 2021
				CN	115087719	A	20 September 2022
				EP	4107233	A1	28 December 2022
				FR	3107530	A1	27 August 2021
				KR	20220143003	A	24 October 2022
				WO	2021165178	A1	26 August 2021
-----							
WO	2021110395	A1	10 June 2021	AU	2020395451	A1	02 June 2022
				BR	112022008255	A2	12 July 2022
				CA	3155475	A1	10 June 2021
				CN	114729264	A	08 July 2022
				EP	4069802	A1	12 October 2022
				FR	3103822	A1	04 June 2021
				KR	20220106135	A	28 July 2022
				WO	2021110395	A1	10 June 2021
-----							
FR	2955118	A1	15 July 2011	NONE			
-----							
FR	3101637	A1	09 April 2021	CN	114555760	A	27 May 2022
				EP	4041847	A1	17 August 2022
				FR	3101637	A1	09 April 2021
				WO	2021069330	A1	15 April 2021
-----							

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
**PCT/EP2022/078010**

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		
<b>INV.</b> C10G1/00	C10G65/10	C10G45/36
C10G25/00	C10G49/10	C10G49/22
		C10G21/20
		C10G31/08
		C10G9/36
		C10G69/06
<b>ADD.</b>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>C10G</b>		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
<b>Catégorie*</b>	<b>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</b>	<b>no. des revendications visées</b>
<b>X</b>	<b>WO 2021/165178 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])</b> <b>26 août 2021 (2021-08-26)</b> <b>revendication 1</b> <b>page 20, lignes 18-27</b> -----	<b>1-15</b>  <b>16</b>
<b>A</b>		
<b>X</b>	<b>WO 2021/110395 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])</b> <b>10 juin 2021 (2021-06-10)</b> <b>revendications 1-13</b> <b>page 17, lignes 33-35 - page 18, lignes 1-3</b> -----	<b>1-16</b>
<b>A</b>	<b>FR 2 955 118 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 juillet 2011 (2011-07-15)</b> <b>revendication 1</b> -----	<b>1-16</b>
<b>A</b>	<b>FR 3 101 637 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR])</b> <b>9 avril 2021 (2021-04-09)</b> <b>revendication 1</b> -----	<b>1-16</b>
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
<b>17 décembre 2022</b>	<b>02/01/2023</b>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  <b>Ruiz Martínez, C</b>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/078010

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2021165178 A1	26-08-2021	AU 2021222788 A1	21-07-2022
		BR 112022015927 A2	04-10-2022
		CA 3161075 A1	26-08-2021
		CN 115087719 A	20-09-2022
		EP 4107233 A1	28-12-2022
		FR 3107530 A1	27-08-2021
		KR 20220143003 A	24-10-2022
		WO 2021165178 A1	26-08-2021
		WO 2021110395 A1	10-06-2021
BR 112022008255 A2	12-07-2022		
CA 3155475 A1	10-06-2021		
CN 114729264 A	08-07-2022		
EP 4069802 A1	12-10-2022		
FR 3103822 A1	04-06-2021		
KR 20220106135 A	28-07-2022		
WO 2021110395 A1	10-06-2021		
FR 2955118 A1	15-07-2011		
FR 3101637 A1	09-04-2021	CN 114555760 A	27-05-2022
		EP 4041847 A1	17-08-2022
		FR 3101637 A1	09-04-2021
		WO 2021069330 A1	15-04-2021