

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 143 622
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : 22 13558

51 Int Cl⁸ : C 10 G 3/00 (2023.01), C 07 C 1/20, 4/04, 11/04, 11/06, C 10 G 45/64, B 01 J 23/88

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 16.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : AXENS Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : BABUSIAUX Sophie, BOUVIER Nicolas, FRECON Jacinthe, DULOT Hugues et TOUZALIN Olivier.

73 Titulaire(s) : AXENS Société anonyme.

74 Mandataire(s) : IFP Energies nouvelles.

54 Procédé de traitement d'une charge issue de source renouvelable pour la production d'oléfines biosourcées.

57 La présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge issue de source renouvelable, ledit procédé comprenant les étapes de:

- une étape d'hydrotraitement, et obtention d'un effluent hydrotraité ;
- une étape d'hydrocraquage de l'effluent hydrotraité obtenu à l'étape a), et obtention d'un effluent hydrocraqué ;
- une étape de séparation de l'effluent hydrocraqué obtenu à l'étape b), et obtention d'au moins un effluent liquide hydrocarboné ;
- une étape de stripping de l'effluent liquide hydrocarboné obtenu à l'étape c), et obtention d'au moins un effluent liquide strippé ;
- une étape de fractionnement de l'effluent liquide strippé obtenu à l'étape d), et l'obtention d'au moins une coupe naphta riche en paraffines ;
- une étape de vapocraquage d'au moins une partie de la coupe naphta obtenue à l'étape e) et obtention d'au moins un effluent gazeux biosourcé comprenant de l'éthylène et du propylène.

Figure 1 à publier



FR 3 143 622 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement d'une charge issue de source renouvelable pour la production d'oléfines biosourcées

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge issue de source renouvelable comprenant des triglycérides et/ou des acides gras et/ou des esters pour la production sélective de naphtha, apte à produire des oléfines tel que de l'éthylène, du propylène et des polymères biosourcés à destination de l'industrie chimique.

Technique antérieure

[0002] De nombreux procédés d'hydrotraitement de charges issue de source renouvelable comprenant des triglycérides et/ou des acides gras et/ou des esters ont été développés pour accroître la part de carburant renouvelable dans les carburants fossiles.

[0003] FR2917424 divulgue par exemple un procédé de traitement d'une charge issue d'une source renouvelable comprenant une étape d'hydrotraitement en présence d'au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une fonction hydro-déshydrogénante et un support amorphe, suivie d'une séparation à partir de l'effluent hydrotraité issu de l'étape a) de l'hydrogène, des gaz et d'au moins un effluent liquide hydrocarboné constitué d'au moins 50 % de n-paraffines linéaires, et d'un vapo-craquage d'au moins une partie de l'effluent liquide hydrocarboné issu de l'étape de séparation b).

[0004] FR3104603 divulgue un procédé d'isomérisation de charges paraffiniques, de préférence issues des huiles végétales et/ou animales hydrotraitées ou de la synthèse Fischer-Tropsch basse température, ledit procédé mettant en œuvre un catalyseur bifonctionnel comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, au moins une matrice et au moins une zéolithe IZM-2. Ce procédé permet d'améliorer la sélectivité envers la production en base distillats moyens en limitant la production de produits craqués légers ne pouvant pas être incorporés dans un pool gazole et/ou kérosène.

[0005] Or, il est nécessaire également d'accroître la production d'oléfines biosourcées obtenues par vapo-craquage de charges issue de source renouvelable comprenant des triglycérides et/ou des acides gras et/ou des esters afin d'accroître la quantité de polymères durables produits pour remplacer les polymères d'origine fossiles.

[0006] US2014350314 divulgue notamment un procédé comprenant une étape d'hydrotraitement d'une charge renouvelable pour produire un effluent hydrocarboné, une étape d'hydrocraquage dudit effluent hydrocarboné pour produire une distribution

d'hydrocarbures craqués, une étape de séparation d'une coupe lourde et d'une coupe naphta biosourcée, et une étape d'obtention d'une fraction distillat moyen provenant de la fraction lourde.

[0007] De manière surprenante, la demanderesse a mis au point un procédé amélioré permettant de produire une coupe naphta à partir d'une charge biosourcée pouvant être co-traitée dans la plupart des vapocraqueurs liquides comprenant un nombre d'étapes minimal.

Résumé de l'invention

[0008] La présente invention concerne un procédé de traitement d'une charge issue de source renouvelable comprenant des triglycérides et/ou des acides gras et/ou des esters, ledit procédé comprenant les étapes de :

[0009] a) une étape d'hydrotraitement en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe, opérée à une température comprise entre 280 et 410°C, et à une pression relative comprise entre 2,0 et 13,0 MPa, et à une vitesse volumétrique horaire comprise entre 0,3 et 5h⁻¹, et obtention d'un effluent hydrotraité ;

[0010] b) une étape d'hydrocraquage de l'effluent hydrotraité obtenu à l'étape a) en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe, à une température comprise entre 280 et 410°C, opérée à une pression comprise entre 2,0 MPa et 13,0 MPa, et à une vitesse volumétrique horaire comprise entre 0,5 et 10h⁻¹, et obtention d'un effluent hydrocraqué ;

[0011] c) une étape de séparation de l'effluent hydrocraqué obtenu à l'étape b), et obtention d'au moins un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène et d'un effluent liquide hydrocarboné ;

[0012] d) une étape de stripping de l'effluent liquide hydrocarboné obtenu à l'étape c), et obtention d'au moins une coupe off-gas et d'un effluent liquide strippé ;

[0013] e) une étape de fractionnement de l'effluent liquide strippé obtenu à l'étape d), et l'obtention d'au moins une coupe naphta riche en paraffines ;

[0014] f) une étape de vapocraquage d'au moins une partie, de préférence la totalité de la coupe naphta obtenue à l'étape e) et obtention d'au moins un effluent gazeux biosourcé comprenant de l'éthylène et du propylène.

[0015] Le procédé selon l'invention permet de produire de l'éthylène, du propylène et après polymérisation, des polymères biosourcés.

[0016] Avantagusement, ce schéma permet de ne produire que des coupes valorisables dans un vapocraqueur liquide acceptant des coupes naphta et éventuellement des coupes GPL.

[0017] Ainsi, le procédé selon l'invention ne produit, de préférence, pas de coupe distillat.

[0018] De plus, le procédé est efficient car il ne nécessite pas de séparation poussée de

l'effluent hydrotraité entre l'étape a) et l'étape b), uniquement un ballon générant un effluent liquide hydrotraité qui est envoyé en partie à l'étape a) pour contrôler l'exotherme de la réaction.

- [0019] Dans un mode de réalisation, l'étape a) d'hydrotraitement est opérée avec un ratio hydrogène sur hydrocarbure compris entre 100 et 5000 Nm³/Sm³.
- [0020] Dans un mode de réalisation, le au moins un catalyseur d'hydrotraitement comprend un support et une phase active, ladite phase active comprenant au moins un métal du groupe 6 et éventuellement un métal ou plusieurs du groupe 9 ou 10, de préférence la phase active contient du molybdène uniquement (Mo), ou du nickel et du molybdène (NiMo), ou du cobalt et du molybdène (CoMo), ou du nickel, du cobalt et du molybdène (CoNiMo).
- [0021] Dans un mode de réalisation, l'étape a) d'hydrotraitement est suivie d'une étape de séparation à haute température comprise entre 150 et 410°C, et à haute pression comprise entre 2,0 et 13,0 MPa, de l'effluent hydrotraité, et obtention d'au moins un effluent gazeux et un effluent liquide.
- [0022] Dans un mode de réalisation, une partie de l'effluent liquide obtenu à l'étape de séparation à haute température est recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement.
- [0023] Dans un mode de réalisation, l'étape b) d'hydrocraquage est opérée avec un ratio hydrogène sur hydrocarbure compris entre 100 et 5000 Nm³/Sm³.
- [0024] Dans un mode de réalisation, l'étape b) d'hydrocraquage est opérée à une pression partielle d'hydrogène minimum de 2,5 MPa.
- [0025] Dans un mode de réalisation, le au moins un catalyseur d'hydrocraquage comprend une fonction hydrogénante et une fonction acide apportée par des supports de grandes surfaces présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes Y, Beta et ZSM-5.
- [0026] Dans un mode de réalisation, à l'étape b) la conversion par passe en composés hydrocarbonés est comprise entre 20 et 100% en poids.
- [0027] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de séparation est suivie d'une étape de purification et/ou de lavage de l'effluent gazeux comprenant de l'hydrogène obtenu à l'étape c) pour éliminer les contaminants, notamment le H₂S, le CO et le CO₂, suivi d'un recyclage de l'effluent gazeux lavé dans au moins l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage.
- [0028] Dans un mode de réalisation, une partie de l'effluent liquide obtenu à l'étape c) est recyclée vers l'étape a) et/ou l'étape b), de préférence à l'étape a).
- [0029] Dans un mode de réalisation, la coupe off-gas obtenue à l'étape d) est envoyée vers une étape de séparation afin de récupérer une coupe gazeuse off-gas dépropanisé pauvre en propane et butane et une coupe GPL.

[0030] Dans un mode de réalisation, la coupe GPL est envoyée vers l'étape f) de vapo-craquage, séparément ou en mélange avec la coupe naphta obtenue à l'étape e), dans un ou des fours de l'étape f) de vapo-craquage.

[0031] Dans un mode de réalisation, à l'étape e) de fractionnement de l'effluent liquide strippé obtenu à l'étape d), est obtenu en outre une coupe lourde comprenant des composés hydrocarbonés ayant des points d'ébullition supérieurs à 150°C, de préférence supérieurs à 175°C.

[0032] Dans un mode de réalisation, la coupe lourde obtenue à l'étape e) est en toute ou partie recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage, de préférence avec un ratio charge recyclée/charge fraîche compris entre 0 et 4.

LISTE DES FIGURES

[0033] [Fig.1]

[0034] La [Fig.1] illustre la mise en œuvre du procédé selon un premier mode de réalisation de l'invention.

[0035] [Fig.2]

[0036] La [Fig.2] illustre la mise en œuvre du procédé selon un deuxième mode de réalisation de l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0037] Selon la présente invention, l'expression « 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'est pas le cas et que les valeurs limites ne sont pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

[0038] 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 plus préférée.

[0039] Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.

[0040] Dans la présente description, la mention « hydrocarbures C_x » désigne les composés hydrocarbures comportant x atomes de carbone. La mention « hydrocarbures C_{x+} » désigne les composés hydrocarbonés ayant au moins x atomes de carbone. La mention « hydrocarbures C_x à C_y » désigne les composés hydrocarbures ayant entre x et y atomes de carbones.

[0041] Dans l'ensemble du présent texte, les groupes d'éléments chimiques sont décrits

selon la nouvelle classification IUPAC. Par exemple, les groupes 9 ou 10 correspondent aux métaux des colonnes 9 et 10 selon la classification IUPAC ou aux deux dernières colonnes du groupe VIII B selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC editor press, éditeur en chef D.R. Lide, 81e édition, 2000-2001). De manière similaire, le groupe 6 correspond aux métaux de la colonne 6 selon la classification IUPAC ou aux métaux des colonnes VI B selon la classification CAS.

- [0042] On entend par « charge fraîche », la charge à traiter entrant dans le procédé à l'étape a) d'hydrotraitement.
- [0043] On entend par « coupe naphta », une coupe pouvant présenter des points d'ébullition compris entre celui des composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbones par molécule jusqu'à 215°C.
- [0044] On entend par « purge », la coupe comprenant les composés non convertis produit de manière continue ou discontinue pour éviter accumulation de molécules lourdes non désirées et non craquables.
- [0045] On entend par « coupe off-gas », la coupe vapeur issue de l'étape de stripping.
- [0046] On entend par « coupe off-gas dépropanisée », la coupe vapeur pauvre en propane et butane. On entend ici par « pauvre en » : comprenant moins de 2% en volume de composés propane et butane, de préférence moins de 1% en volume.
- [0047] On entend par « coupe GPL » (« LPG » en anglais), la coupe vapeur riche en propane et butane par analogie avec les coupes de Gaz de Pétrole Liquéfié GPL fossiles comprenant ces composés. On entend ici par « riche en » : comprenant plus de 95% en volume de composé propane et butane.
- [0048] On entend par « naphta léger », une coupe pouvant présenter des points d'ébullition compris entre celui des composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbones par molécule jusqu'à 110°C.
- [0049] On entend par « riche en paraffines » pour le naphta de l'étape e) : comprenant plus de 90% en poids de composés désirés
- [0050] On entend par « distillat » la coupe caractérisée par l'intervalle de distillation et présentant des points d'ébullition supérieur à 150°C et jusqu'à 560°C.
- [0051] On entend par « huile de Pyrolyse » la coupe récupérée en fond de tour de fractionnement primaire de l'étape de vapocraquage
- [0052] Dans le présent texte, l'hydrotraitement comprend les réactions d'hydrotraitement des impuretés notamment hydrodéoxygénation, hydrodésulfuration, hydrodézotation, hydrogénation des oléfines, etc. utilisant au moins un catalyseur en présence d'hydrogène pour produire un effluent appauvri en impuretés.
- [0053] Dans le présent texte, « l'hydrocraquage » englobe les procédés visant à réduire le nombre de carbones des molécules utilisant au moins un catalyseur en présence

d'hydrogène et produisant des produits avec un point de distillation plus bas que celui de la charge.

- [0054] Dans le présent texte, le « stripping » englobe les procédés de séparation physique dans lesquels un ou plusieurs composants sont retirés d'un flux liquide par un flux de vapeur ou apport de chaleur. L'effluent « strippé » est donc l'effluent liquide en sortie de l'étape de stripping.
- [0055] Charge
- [0056] Le procédé selon la présente invention consiste à convertir en hydrocarbures paraffiniques, une large gamme de charges d'origine renouvelable, essentiellement composées de triglycérides et d'acides gras. Ces charges sont généralement caractérisées par une masse molaire élevée (supérieure à 800 g/mole le plus souvent), et les chaînes d'acides gras qui les composent ont avantageusement un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 24, et un nombre d'insaturations par chaîne généralement compris entre 0 et 3, avec des valeurs supérieures qui peuvent être atteintes sur certaines charges spécifiques. Parmi les charges qui peuvent être converties par le procédé selon la présente invention, on peut citer, cette liste n'étant pas exhaustive : les huiles végétales telles que les huiles de colza, de jatropha, de soja, de palme, de tournesol, d'olive, de coprah, de camelina, des huiles de poisson ou des huiles algales hétérotrophes ou autotrophes, ou encore des graisses animales telles que le suif de boeuf, ou encore des résidus issus de l'industrie papetière (tels que le "tall oil" selon la terminologie anglo-saxonne), ou des mélanges de ces diverses charges.
- [0057] De préférence les charges issues de sources renouvelables sont choisies parmi les huiles et graisses d'origine végétale ou animale, ou des mélanges de telles charges, contenant des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters.
- [0058] Toutes ces charges contiennent des teneurs en oxygène élevées, ainsi que, à des teneurs très variables selon l'origine des charges, des quantités significatives d'impuretés pouvant contenir au moins un hétéroatome autre que l'oxygène et des impuretés organiques comprennent essentiellement de l'azote. Lesdites charges peuvent généralement comprendre une teneur en composés en hétéroatomes autre que l'oxygène comprise entre 0,1 et 2500 ppm. Les teneurs en azote et en soufre sont généralement inférieures à 100 ppm en poids, elles peuvent atteindre jusqu'à 1 % poids sur des charges particulières.
- [0059] Les charges issues de sources renouvelables utilisées dans le procédé selon l'invention peuvent avantageusement être brutes, ou avoir subi au moins une étape de raffinage de l'huile à des fins alimentaires connue de l'homme du métier telle que par exemple une étape de dégomme ou de déphosphatation. Lesdites charges ayant subi au moins ladite étape de raffinage sont dites semi-raffinées et contiennent à l'issue de ce traitement encore jusqu'à 20 ppm de phosphore, calcium, magnésium, fer et/ou zinc,

sous forme de phospholipides.

[0060] Dans un mode de réalisation, la présence de charges d'origine fossile est exclue afin de produire uniquement des coupes d'origine renouvelable pour l'étape de vapo-craquage.

Conditions opératoires et catalyseurs

[0061] Etape a) d'hydrotraitement

[0062] Le procédé selon l'invention comprend une étape a) d'hydrotraitement en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe, opérée à une température comprise entre 280 et 410°C, de préférence entre 290 et 320°C, et à une pression relative comprise entre 2,0 et 13,0 MPa, de préférence entre 2,5 et 9,0 MPa, et à une vitesse volumétrique horaire (VVH) comprise entre 0,3 et 5 h⁻¹, de préférence entre 0,7 et 3 h⁻¹, et obtention d'un effluent hydrotraité.

[0063] Dans un mode de réalisation, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend une fonction hydrogénante classique.

[0064] Avantagement, le catalyseur d'hydrotraitement comprend un support et une phase active, ladite phase active comprenant au moins un métal du groupe 6 et éventuellement un métal ou plusieurs du groupe 9 ou 10, de préférence la phase active contient du molybdène uniquement (Mo), ou du nickel et du molybdène (NiMo), ou du cobalt et du molybdène (CoMo), ou du nickel, du cobalt et du molybdène (CoNiMo).

[0065] Avantagement, on peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) ou de 1 à 30 % poids de molybdène, de préférence de 5 à 25 % poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) sur un support alumine. La teneur totale en oxydes de métaux des groupes 6 et 9 ou 10 dans le catalyseur est généralement comprise entre 5 et 40 % poids et préférentiellement entre 7 et 35 % poids. Le cas échéant, le rapport pondéral (exprimé sur la base des oxydes métalliques) entre métal (métaux) du groupe 6 et métal (métaux) du groupe 9 ou 10 est, en général, d'environ 20 à environ 1, et le plus souvent d'environ 10 à environ 2.

[0066] Avantagement, les différents catalyseurs cités précédemment peuvent être également empilés en couches successives. Un empilement peut être par exemple l'enchaînement d'une couche comprenant du nickel, du cobalt et du molybdène (CoNiMo), suivi d'une couche comprenant du nickel et du molybdène (NiMo) ou l'inverse. Un autre empilement peut être par exemple l'enchaînement d'une couche comprenant du cobalt et du molybdène (CoMo) suivi d'une couche comprenant du nickel et du molybdène (NiMo) ou l'inverse.

[0067] Avantagement, le catalyseur d'hydrotraitement est supporté au moins partiellement, voire entièrement, sur un support d'alumine.

[0068] Dans un mode de réalisation, l'étape a) d'hydrotraitement est opérée avec un ratio

hydrogène sur hydrocarbure compris entre 100 et 5000 Nm³/Sm³, de préférence entre 150 et 1000 Nm³/Sm³.

- [0069] Le ratio hydrogène sur hydrocarbure est défini ici comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique de charge qui alimente l'étape a) (en normaux m³, noté Nm³, de H₂ par standard m³ noté Sm³ de charge entrant à l'étape a).
- [0070] Dans un mode de réalisation, l'étape a) d'hydrotraitement est opérée à une pression partielle d'hydrogène minimum de 2,0 MPa, de préférence au moins 4,0 MPa.
- [0071] Cette étape a) d'hydrotraitement permet avantageusement de produire une coupe d'hydrocarbures dont les teneurs en oxygène et composés azotés sont réduites.
- [0072] Dans un mode de réalisation, l'étape a) d'hydrotraitement est suivie d'une étape optionnelle de séparation à haute température comprise entre 280 et 410°C, de préférence entre 290 et 320°C, de l'effluent hydrotraité, et obtention d'au moins un effluent gazeux riche en hydrogène, en composés oxygénés et en hydrocarbures légers et un effluent liquide. On entend ici par « riche en hydrogène », une teneur en hydrogène supérieure à 65% en volume.
- [0073] Dans un mode de réalisation, une partie de l'effluent liquide obtenu à l'étape optionnelle de séparation à haute température est recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement. Ce recyclage permet avantageusement de maîtriser l'augmentation de température due à la réaction d'hydrotraitement.
- [0074] La partie de l'effluent liquide non recyclée et l'effluent gazeux riche en hydrogène issus de l'étape a) sont envoyés dans l'étape suivante b) d'hydrocraquage.
- [0075] Dans un mode de réalisation, la partie de l'effluent liquide obtenu à l'étape optionnelle de séparation à haute température est recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement de sorte que le rapport massique entre ladite partie de l'effluent recyclée et la charge fraîche introduite dans l'étape a) d'hydrotraitement soit inférieur à 3, de préférence inférieur à 1.
- [0076] Avantagement, la configuration du réacteur capable de réaliser les réactions selon l'invention est composé d'un nombre de lits de catalyseurs adaptés. Généralement, la configuration compte au moins 2 lits de catalyseur et préférentiellement plus de 3, et en particulier plus de 4 lits mais moins de 20 lits, et préférentiellement moins de 15 lits et en particulier moins de 10 lits de catalyseur. La configuration préférée comprend entre 3 et 19 lits, et en particulier comprend entre 4 et 9 lits de catalyseur.
- [0077] Etape b) d'hydrocraquage
- [0078] Le procédé selon l'invention comprend une étape b) d'hydrocraquage de l'effluent hydrotraité obtenu à l'étape a) en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe, à une température comprise entre 280 et 410°C, de préférence entre 290 et 320°C, opérée à une pression comprise entre 2,0 MPa et 13,0

MPa, de préférence entre 2,5 et 9,0 MPa, et à une VVH comprise entre 0,5 et 10h⁻¹, de préférence entre 1 et 4 h⁻¹, et obtention d'un effluent hydrocraqué.

- [0079] Dans le procédé selon l'invention, l'étape d'hydrocraquage est mise en œuvre immédiatement après l'étape d'hydrotraitement, avec optionnellement une étape intermédiaire de séparation à haute température et haute pression, de sorte que la perte de pression et de température est minimale avec un nombre minimal d'équipements. Par haute température, on entend une température comprise entre 150°C et 410°C, de préférence entre 200 et 320°C. Par haute pression, on entend une pression relative comprise entre 2,0 et 13,0 MPa, de préférence entre 2,5 et 9,0 MPa, notamment à une pression légèrement inférieure à la pression de l'étape a) et légèrement supérieure à celle de l'étape b) pour prendre en compte les pertes de charge liés aux équipements successifs.
- [0080] Dans le mode de réalisation où l'étape a) d'hydrotraitement est suivi d'une étape de séparation à haute température, ce sont la partie de l'effluent liquide non recyclée et l'effluent gazeux riche en hydrogène qui sont hydrocraqués à l'étape b).
- [0081] Dans un mode de réalisation, l'étape b) d'hydrocraquage est opérée avec un ratio hydrogène sur hydrocarbure compris entre 100 et 5000 Nm³/Sm³, de préférence entre 200 et 2000 Nm³/Sm³.
- [0082] Avantagement, à l'étape b) la conversion par passe en composés hydrocarbonés est comprise entre 20 et 100% en poids, de préférence comprises entre 45 et 80% en poids, de préférence entre 50 et 70% par passe. La conversion par passe est calculée par rapport à la charge entrant dans l'étape b) à l'aide de l'opération suivante : (le débit en poids de l'effluent entrant à l'étape b) moins le débit de la coupe optionnelle de fond issue du fractionnement de l'étape e) en poids) divisé par le débit en poids d'effluent entrant à l'étape b). Ainsi, l'étape d'hydrocraquage b) permet de produire avantagement du naphta et la quantité de GPL produites est minimale.
- [0083] Avantagement, la conversion globale de la charge fraîche en naphta est comprise entre 80 % et 100%, de préférence comprise entre 95% et 100%, de manière plus préférée entre 99% et 100%, notamment 100%. La conversion globale est calculée par rapport à la charge entrant dans l'étape b) à l'aide de l'opération suivante : (le débit en poids de l'effluent entrant à l'étape b) moins le débit en poids de la partie purgée de la coupe lourde) divisé par le débit en poids de l'effluent entrant à l'étape b).
- [0084] Dans un mode de réalisation, l'étape b) d'hydrocraquage est opérée à une pression partielle d'hydrogène minimum de 2,5 MPa.
- [0085] Les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage b) sont avantagement ajustées de façon à maximiser la production de naphta, tout en assurant une bonne opérabilité de l'unité d'hydrocraquage. Les conditions opératoires utilisées dans la ou les zones réactionnelles sont généralement exprimées en utilisant la température moyenne

du lit catalytique (WABT ou « Weighted Average Bed Temperature » selon la terminologie anglo-saxonne). La température d'hydrocraquage est avantageusement déterminée en fonction des systèmes catalytiques, des équipements utilisés, et de la configuration de ceux-ci. Par exemple, la température moyenne du lit catalytique (ou WABT) est calculée de la manière suivante :

[0086]
$$WABT = (T_{\text{entrée}} + T_{\text{sortie}}) / 2$$

[0087] avec $T_{\text{entrée}}$: la température en entrée du lit de catalyseur de la section réactionnelle d'hydrocraquage, et T_{sortie} : la température de l'effluent en sortie du lit de catalyseur de section réactionnelle d'hydrocraquage.

[0088] La vitesse volumique horaire (VVH) est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de la coupe hydrocarbonée alimentant l'étape b) par volume de catalyseur(s).

[0089] Avantageusement, l'hydrogène utilisé dans l'étape b) d'hydrocraquage peut provenir d'un appoint d'hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé issu en particulier de l'étape c) de séparation, de préférence après purification, et /ou d'un effluent gazeux riche en hydrogène provenant de l'étape a).

[0090] Le au moins un catalyseur d'hydrocraquage doit avantageusement être un catalyseur bifonctionnel, ayant une phase hydrogénante afin de pouvoir hydrogéner les impuretés et réaliser l'équilibre entre les composés saturés et les oléfines correspondantes, et une phase acide qui permet de promouvoir les réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (généralement 100 à 800 m².g⁻¹) 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 Y, Beta et ZSM-5. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux des colonnes 9 et 10 de la classification périodique des éléments, tels que le cobalt, le nickel, le rhodium, le palladium, l'iridium et le platine, soit par une association d'au moins un métal de la colonne 6 de la classification périodique des éléments tels que le molybdène et le tungstène et au moins un métal des colonnes 9 et 10. La demanderesse a également développé une gamme de catalyseurs utilisables dans l'étape b) d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont notamment décrits dans les documents FR2819430, FR2846574, FR2875417, FR2863913, FR2795341, FR2795342 et FR2984760.

[0091] Avantageusement, on peut par exemple employer un catalyseur comprenant de 0,5 à 10 % poids de nickel (exprimé en oxyde de nickel NiO) ou de 1 à 30 % poids de molybdène, de préférence de 5 à 25 % poids de molybdène (exprimé en oxyde de molybdène MoO₃) ou de 1 à 40% en poids de Tungstène (exprimé en oxyde de Tungstène WO₃) sur le support considéré. La teneur totale en oxydes de métaux des

groupes 6 et 9 ou 10 dans le catalyseur est généralement comprise entre 5 et 40 % poids et préférentiellement entre 7 et 35 % poids. Le cas échéant, le rapport pondéral (exprimé sur la base des oxydes métalliques) entre métal (métaux) du groupe 6 et métal (métaux) du groupe 9 ou 10 est, en général, d'environ 20 à environ 1, et le plus souvent d'environ 10 à environ 2.

- [0092] Dans un mode de réalisation, des catalyseurs commerciaux peuvent être utilisés, entre autres et en fonction des caractéristiques de la charge et des performances souhaitées, tels que HDK776, HDK766, HYK732, HYK752, HYK762, HYK742, HYK 743 commercialisés par la société AXENS, par exemple.
- [0093] 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% en poids, les pourcentages étant exprimés en pourcentage de zéolithe par rapport au poids total du catalyseur.
- [0094] Un catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, d'au moins un métal de la colonne 6 et éventuellement d'au moins un métal des colonnes 9 et 10 non noble, d'au moins un élément promoteur, de préférence le phosphore, d'au moins une zéolithe Y et d'au moins un liant alumine.
- [0095] 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.
- [0096] Un autre catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du tungstène, de l'alumine et de la silice-alumine.
- [0097] 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.
- [0098] Dans un mode de réalisation particulier, ledit catalyseur d'hydrocraquage est sous forme d'extrudé.
- [0099] 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, 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.
- [0100] Selon un mode de réalisation, cette étape b) d'hydrocraquage permet de produire une coupe de type naphta avantageusement très paraffinique, dont la teneur en paraffines est typiquement supérieure à 90% en poids, de préférence supérieure à 95% en poids.
- [0101] De préférence, le naphta produit à l'étape b) est constitué de composés paraffiniques

et des éventuels autres composés non paraffiniques contenus dans la charge

- [0102] Avantageusement, la configuration du réacteur capable de réaliser les réactions selon l'invention est composé d'un nombre de lits de catalyseurs adaptés. Généralement, la configuration comprend au moins 2 lits de catalyseur et préférentiellement plus de 3 et en particulier plus de 5 lits, mais moins de 20 lits et préférentiellement moins de 15 lits et en particulier moins de 10 lits de catalyseur. La configuration préférée comprend entre 2 et 19 lits et en particulier entre 3 et 9 lits de catalyseur.
- [0103] Etape c) de séparation
- [0104] Le procédé selon l'invention comprend une étape c) de séparation de l'effluent hydrocraqué obtenu à l'étape b), et obtention d'au moins un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène et d'un effluent liquide hydrocarboné.
- [0105] Dans un mode de réalisation, à l'étape c) de séparation de l'effluent hydrocraqué obtenu à l'étape b), est obtenu en outre des contaminants, d'éventuels hydrocarbures légers, et un effluent liquide aqueux.
- [0106] La section de séparation de l'étape c) est avantageusement réalisée dans des équipements de séparation bien connus de l'homme du métier (ballons séparateurs pouvant opérés à différentes pressions et températures, pompes, échangeurs de chaleurs, etc.).
- [0107] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de séparation est suivie d'une étape de purification et/ou de lavage de l'effluent gazeux comprenant de l'hydrogène obtenu à l'étape c) pour éliminer les contaminants, notamment le H_2S , le CO et le CO_2 , suivi d'un recyclage de l'effluent gazeux lavé dans au moins l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage. Cette étape a pour but d'assurer la couverture en hydrogène et le contrôle de l'exotherme à l'étape a) et/ou à l'étape b).
- [0108] Typiquement, une petite partie de l'effluent gazeux peut être éventuellement purgée pour éviter l'accumulation des composés oxygénés et des composés légers vers le réseau de fuel gas ou vers une unité de récupération d'hydrogène.
- [0109] Dans un mode de réalisation, une partie de l'effluent liquide obtenu à l'étape c) est recyclé vers l'étape a) et/ou l'étape b), de préférence à l'étape a). Le recyclage vers l'étape a) permet la gestion de l'exotherme et de diminuer le débit du premier recyclage dans le mode de réalisation où l'étape a) est suivie d'une étape de séparation haute température suivie d'un recyclage d'une partie de l'effluent liquide issu de cette séparation. Le recyclage vers l'étape b) permet de contrôler la conversion dans l'étape b) et la conversion globale de la charge fraîche.
- [0110] Etape d) de stripping
- [0111] Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de stripping de l'effluent liquide hydrocarboné obtenu à l'étape c), et obtention d'au moins une coupe off-gas, et d'un effluent liquide strippé.

- [0112] L'étape d) permet en particulier d'éliminer les gaz dissous dans l'effluent liquide hydrocarboné, comme de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré, du CO₂, du CO et des hydrocarbures légers ayant 1 à 4 atomes de carbone en produisant une coupe off-gas comprenant ces composés.
- [0113] Dans un mode de réalisation, la coupe off-gas est envoyée, après une étape de lavage optionnelle, en tout ou partie vers l'étape f) de vapocraquage, séparément ou en mélange avec la coupe naphta obtenue à l'étape e), dans un ou des fours de l'étape f) de vapocraquage, permettant de valoriser cette coupe en oléfines biosourcées.
- [0114] Dans un mode de réalisation, la coupe off-gas obtenue à l'étape d) est envoyée vers une étape de séparation afin de récupérer au moins une coupe gazeuse off-gas dépropanisée pauvre en propane et butane et une coupe GPL. Cette étape de séparation peut avantageusement être réalisée dans des colonnes de séparation.
- [0115] Dans un mode de réalisation, la coupe GPL est envoyée vers l'étape f) de vapocraquage, séparément ou en mélange avec la coupe naphta obtenue à l'étape e), dans un ou des fours de l'étape f) de vapocraquage, permettant de valoriser cette coupe en oléfines biosourcées.
- [0116] Dans un mode de réalisation, la coupe gazeuse off-gas dépropanisée pauvre en propane et butane est envoyée vers l'étape f) de vapocraquage, après une étape de lavage optionnelle, séparément ou en mélange avec la coupe naphta obtenue à l'étape e), dans un ou des fours de l'étape f) de vapocraquage, permettant de valoriser cette coupe en oléfines biosourcées.
- [0117] Dans un autre mode de réalisation la coupe gazeuse off-gas dépropanisée pauvre en propane et butane et/ou la coupe GPL est envoyée vers une étape de vaporeformage (« steam reformer » selon la terminologie anglo-saxonne) pour obtenir de l'hydrogène biosourcé.
- [0118] Selon un mode de réalisation, l'étape d) peut être opérée dans une section comprenant avantageusement au moins une colonne de stripping équipée d'un circuit de reflux comprenant un ballon de reflux. Ladite colonne de stripping est avantageusement alimentée par l'effluent liquide issu de l'étape c) et par un flux de vapeur d'eau. Ladite colonne peut également rebouillie par un four ou un échangeur. L'effluent liquide issu de l'étape c) peut être éventuellement réchauffé avant l'entrée dans la colonne de stripping.
- [0119] 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. L'effluent hydrocarboné liquide strippé est avantageusement stabilisé et soutiré en fond de colonne de stripping.
- [0120] Selon un mode de réalisation, une coupe liquide GPL peut être récupérée au niveau

du ballon de reflux puis stabilisée dans une colonne de stabilisation. La coupe liquide GLP stabilisée est envoyée dans la coupe GLP obtenue à l'étape de séparation de la coupe off-gas.

- [0121] Selon un mode de réalisation, une coupe naphta léger peut être récupérée au niveau du ballon de reflux puis stabilisée dans une colonne de stabilisation. La coupe naphta léger stabilisée est envoyée dans la coupe naphta obtenue à l'étape de fractionnement f).
- [0122] Selon un mode de réalisation, l'étape d) de stripping peut être mise en œuvre sur une partie de l'effluent liquide hydrocarboné obtenu à l'étape c), l'autre partie alimentée directement l'étape de fractionnement d), permettant l'obtention d'au moins une coupe off-gas, et d'un effluent liquide strippé qui est envoyé à l'étape de fractionnement. Dans ce mode de réalisation, une partie de l'étape d) de stripping est réalisée dans l'étape de fractionnement.
- [0123] Selon un autre mode de réalisation, l'étape d) de stripping est intégrée dans l'étape e) de fractionnement et l'homme du métier peut à l'aide d'une même section de fractionnement, comprenant une ou plusieurs colonnes, obtenir les différents flux décrits dans ces deux étapes.
- [0124] Etape e) de fractionnement
- [0125] Le procédé selon l'invention comprend une étape e) de fractionnement de l'effluent liquide strippé obtenu à l'étape d), et obtention d'au moins une coupe naphta riche en paraffines.
- [0126] Dans un mode de réalisation, à l'étape e) de fractionnement de l'effluent liquide strippé obtenu à l'étape d), est obtenu en outre une coupe lourde comprenant des composés hydrocarbonés ayant des points d'ébullition supérieurs à 150°C, de préférence supérieurs à 175°C.
- [0127] Dans un mode de réalisation particulier, la coupe lourde obtenue comprend des composés ayant des points d'ébullition supérieurs à 215°C, de préférence supérieurs à 200°C. Cela permet de produire une coupe naphta lourde ayant un point d'ébullition allant jusqu'à 215°C.
- [0128] Dans un mode de réalisation, la coupe lourde est en toute ou partie recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage, de préférence avec un ratio charge recyclée/charge fraîche compris entre 0 et 4. Cela permet de contrôler le taux de conversion dans le réacteur d'hydrocraquage, et atteindre la conversion globale dans les conditions optimales en termes d'investissement et consommation d'utilités.
- [0129] Avantagusement, une petite partie de la coupe lourde est purgée, en continu ou par intermittence, avant son envoi vers l'étape a) et/ou b). L'homme du métier ajuste la quantité purgée pour évacuer les composés qui ne peuvent pas être craqués et qui se sont accumulés dans la boucle réactionnelle.
- [0130] Avantagusement, la quantité de coupe lourde recyclée est ajustée de sorte que le

rapport pondéral entre le flux recyclé et la charge fraîche fraîche 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 recyclé est ajustée de sorte que le rapport pondéral entre le flux de recycle et la charge fraîche est compris entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,3 et 2,0 de manière encore plus préférée entre 0,5 et 1,5.

- [0131] Selon les charges traitées, ce recyclage 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) a) et/ou b), dans la(les)quelle(s) des réactions mises en jeu peuvent être fortement exothermiques.
- [0132] L'étape de fractionnement comprend avantageusement au moins une colonne de fractionnement principal, permettant de séparer une fraction de tête, et une fraction lourde, lesdites fractions comprenant les différents produits des unités.
- [0133] L'étape e) de fractionnement est avantageusement opérée à une pression inférieure ou égale à 1,0 MPa abs., de préférence entre 0,05 et 1,0 MPa abs.
- [0134] Dans un mode de réalisation, l'ensemble des coupes issues du procédé sont valorisées en produits renouvelables.
- [0135] La coupe naphta est envoyée au moins en partie, de préférence en totalité, vers une unité de vapocraquage f), permettant de valoriser cette coupe en oléfines biosourcées.
- [0136] Etape f) de vapocraquage
- [0137] Le procédé selon l'invention comprend une étape f) de vapocraquage d'au moins une partie, de préférence la totalité de la coupe naphta obtenue à l'étape e) et obtention d'au moins un effluent gazeux biosourcé comprenant de l'éthylène et du propylène.
- [0138] Dans un mode de réalisation, la coupe off-gas obtenue à l'étape d) est également traitée à l'étape f) de vapocraquage, de manière séparée de la coupe naphta ou en co-traitement.
- [0139] Dans un mode de réalisation, la coupe GPL obtenue après une étape optionnelle de séparation de la coupe off-gas obtenue à l'étape d) est également traitée à l'étape f) de vapocraquage, de manière séparée de la coupe naphta ou en co-traitement.
- [0140] Dans un mode de réalisation, la coupe gazeuse off-gas depropanisé pauvre en propane et butane obtenue après une étape optionnelle de séparation de la coupe off-gas obtenue à l'étape d) est également traitée à l'étape f) de vapocraquage, de manière séparée de la coupe naphta ou en co-traitement.
- [0141] L'étape de vapocraquage f) consiste avantageusement en la décomposition non catalytique sous l'effet conjugué d'une haute température et d'une faible pression en présence de vapeur d'eau, d'hydrocarbures saturés issus du gaz naturel ou du naphta en présence de vapeur d'eau, afin de produire des coupes hydrocarbures insaturés ali-

phatiques ou aromatiques. Lesdites coupes sont ensuite utilisées pour la synthèse d'un grand nombre de produits, par exemple du polyéthylène ou du propylène. Dans le cas du procédé selon l'invention, l'étape f) de vapocraquage permet de produire des hydrocarbures insaturés aliphatiques renouvelables (d'origine biosourcée).

- [0142] Avantageusement, l'étape de vapocraquage f) traite la coupe naphta et/ou la coupe GPL dans le schéma et les conditions opératoires adaptés connus de l'homme du métier.
- [0143] Avantageusement, l'unité de vapocraquage traite la coupe naphta et/ou GPL en présence optionnelle d'une charge externe de naphta et/ou de GPL.
- [0144] Avantageusement, le temps de séjour dans le four de vapocraquage est limité afin de limiter la formation de produits lourds. De plus, une trempe de l'effluent est mise en place afin de figer la composition de l'effluent à la sortie du four.
- [0145] Avantageusement, la température à laquelle sont opérés les fours de vapocraquage dépend de la nature de la charge. De manière préférée, les fours de vapocraquage sont adaptés pour traiter une charge de type naphta.
- [0146] Dans les différentes variantes du procédé selon l'invention, les charges à l'étape de vapocraquage peuvent comprendre des charges extérieures, correspondant à des fours dédiés ou communs avec les fours traitant les charges produites par les étapes du procédé selon l'invention. Lesdites charges extérieures peuvent être variées et vont des hydrocarbures saturés légers comme l'éthane, le propane ou encore des mélanges éthane-propane, jusqu'aux coupes pétrolières plus ou moins lourdes telles que le naphta pétrochimique. La nature des charges traitées dépendra des types de fours installés.
- [0147] Avantageusement, l'étape de vapocraquage est mise en œuvre dans une installation qui se compose d'un certain nombre de fours, de chaudières de trempe et d'un train de fractionnement. La charge hydrocarbonée entre dans la section chaude de l'unité par la zone de convection A du four où elle est préchauffée, puis elle est mélangée à la vapeur d'eau également préchauffée dans cette même zone ; les hydrocarbures et l'eau traversent alors la zone de radiation proprement dite du four où s'effectuent la montée rapide en température et les réactions de pyrolyse. À la sortie du four, les effluents sont, afin d'éviter toute réaction ultérieure, figés dans leurs possibilités cinétiques d'évolution par une trempe brutale conduite généralement en deux temps : une première trempe indirecte à l'eau, suivie d'une trempe directe utilisant le résidu lourd sous-produit de la pyrolyse. Les effluents sont alors transférés vers une tour de fractionnement primaire qui sépare en fond un résidu lourd appelé « huile de pyrolyse » et, par soutirages, une fraction de l'essence de vapocraquage et de l'eau, tandis que les produits légers de pyrolyse sortent en tête sous forme gazeuse.
- [0148] Après compression, lavage à la soude (destiné à éliminer H₂S et les gaz acides) et

séchage, ces effluents légers entrent alors dans la section froide de l'unité qui peut être conçue de diverses manières, mais qui assure la séparation de l'hydrogène, de l'éthylène à 99,9 % (en masse), du propylène à 95 % qui peut, en totalité ou en partie, être porté à 99,5 % (en masse), d'une coupe C4, de la fraction complémentaire de l'essence de vapocraquage riche en hydrocarbures aromatiques (plus de 50% poids de composés aromatiques).

DESCRIPTION DES FIGURES

- [0149] [Fig.1] : Une charge d'huile végétale 111 est alimentée dans une étape a) d'hydrotraitement en présence d'hydrogène 112 et d'au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une fonction hydrogénante NiMo classique pour obtenir un effluent d'huile végétal hydrotraitée 113, qui est envoyé ensuite dans une étape d'hydrocraquage b) en présence d'hydrogène 114 et en présence d'un catalyseur de type zéolithe USY NiMo pour obtenir un effluent hydrocraqué 115. L'effluent hydrocraqué 115 est envoyé vers une étape de séparation c) pour obtenir un effluent gazeux 116 comprenant de l'hydrogène et un effluent liquide 117. L'effluent liquide 117 est envoyée dans une étape de stripping pour récupérer une coupe off-gas 118 et un effluent liquide strippé 119. L'effluent liquide strippé 119 est ensuite envoyé dans une étape e) de fractionnement pour récupérer au moins une coupe naphta riche en paraffines 121. La coupe naphta 121 est envoyée dans une étape de vapocraquage f) afin de produire l'effluent 122 riche en éthylène, propylène et oléfines légères biosourcées. Dans ce mode de réalisation, le procédé ne produit pas de coupe lourde comprenant des composés ayant des points d'ébullition supérieurs à 150°C.
- [0150] [Fig.2] : Une charge d'huile végétale 211 est alimentée dans une étape d'hydrotraitement a) en présence d'hydrogène 212 et d'au moins un catalyseur en lit fixe, ledit catalyseur comprenant une fonction hydrogénante NiMo classique pour obtenir un effluent d'huile végétale hydrotraitée suivi immédiatement d'une étape de séparation à haute température afin de récupérer un effluent liquide et un effluent gazeux 223 riche en hydrogène, en composés oxygénés et en hydrocarbures légers. Une partie de l'effluent liquide 224 est recyclée vers l'étape d'hydrotraitement a) afin de contrôler et réduire l'exotherme dans le réacteur lors de cette étape. La partie non recyclée de l'effluent liquide 213 est mélangée avec l'effluent gazeux 223 puis est envoyée dans une étape b) d'hydrocraquage en présence d'hydrogène inclut dans l'effluent gazeux 223 mais aussi en présence d'un flux 214 riche en hydrogène et en présence d'un catalyseur d'hydrocraquage de type zéolithe USY, pour obtenir un effluent hydrocraqué 215. Ledit effluent hydrocraqué 215 est envoyé vers une étape de séparation c) pour obtenir au moins un effluent gazeux 216 comprenant de l'hydrogène et un effluent liquide. L'effluent gazeux 216 est optionnellement envoyé vers une étape

de lavage afin d'éliminer les contaminants et est recyclé vers l'étape a) d'hydrotraitement et/ou vers l'étape b) d'hydrocraquage. Une partie de l'effluent liquide 225 peut éventuellement être recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage afin de contrôler et réduire l'exotherme dans le réacteur de ces étapes. La partie non recyclée de l'effluent liquide 217 est envoyée dans une étape de stripping pour récupérer une coupe off-gas 218 et un effluent liquide strippé 219. Une coupe GPL 226 est séparée de l'effluent gazeux 218 et peut optionnellement être envoyée vers l'étape f) de vapocraquage. L'effluent liquide strippé 219 est envoyé dans une étape de fractionnement e) pour récupérer au moins deux effluents liquides dont 221 une coupe naphta riche en paraffines et 220 une coupe lourde ayant une température d'ébullition supérieure à 150°C qui est recyclée à l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage, de préférence à l'étape a) d'hydrocraquage pour être convertie de nouveau. La coupe naphta 221 est envoyée dans une étape de vapocraquage f) afin de produire l'effluent 222 riche en éthylène, propylène et oléfines légères biosourcés.

EXEMPLES

[0151] Exemple 1 : procédé de traitement d'une charge issue de source renouvelable selon l'invention

[0152] Les caractéristiques de la charge d'huile de colza utilisée sont présentées dans le tableau suivant :

[0153] [Tableaux1]

Densité à 15°C (kg/m3)	923,5
Oxygène (%poids)	11
Hydrogène (%poids)	11,4
Soufre (ppm poids)	3
Azote (ppm poids)	13
Phosphore (ppm poids)	<1
Magnésium (ppm poids)	<1
Calcium (ppm poids)	<1
Sodium (ppm poids)	<1

[0154] Les conditions opératoires dans la section d'hydrotraitement sont présentées dans le tableau suivant :

[0155] [Tableaux2]

Débit massique de la charge	100 t/h
Pression	5,5 MPa
VVH	1 h ⁻¹
Catalyseur	NiMo
Température, °C	290
Ratio hydrogène sur hydrocarbure	1000 Nm ³ /Sm ³
Rapport massique entre l'effluent recyclé obtenu après étape de séparation haute température et haute pression et la charge fraîche	0,7
Performances	
Taux d'hydrogénation des oxygénés	99,9 %
Débit massique Huile hydrotraitée	89,5 t/h
Densité huile hydrotraitée (kg/m ³)	790

[0156] Les conditions opératoires dans l'étape d'hydrocraquage (HCK) sont présentées dans le tableau suivant :

[0157] [Tableaux3]

Pression	6,0 MPa
VVH	4 h ⁻¹
Catalyseur	NiMo USY
WABT	300 °C
Ratio hydrogène sur hydrocarbure	1000 Nm ³ /Sm ³
Conversion par passe	50 % poids
Conversion globale (entrée réacteur HCK-purge)/ (entrée réacteur HCK)	99,9% poids
Débit de coupe lourde recyclé / débit charge fraîche (en poids)	1,1

[0158] Le bilan global du procédé est présenté dans le tableau suivant :

[0159] [Tableaux4]

	t/h
Charge	100,0
H ₂	4,3
Total	104,3
Produits (t/h)	
Eau	10,5
Off gas (C1, C2 et impuretés)	0.2
Coupe GPL	15.3
Naphta	76,0
Purge	0,1
CO-CO ₂	2,2
Total	104,3

[0160] Les propriétés du naphta de point de coupe C5-175°C sont les suivantes :

[0161] - Charge paraffinique : teneur en paraffines supérieure à 99% poids

[0162] - Densité 677 kg/m³

[0163] - Soufre <1 ppm poids

[0164] - Azote <1 ppm poids

[0165] - Teneur en oxygène < 0.1% poids

[0166] Ces propriétés en font une charge de choix pour la production d'éthylène et de propylène car très riche en paraffines.

[0167] La charge naphta biosourcée obtenue est envoyée vers le vapocraqueur à un débit de 76 t/h. Cette charge riche en paraffines produit des rendements élevés en éthylène et propylène d'origines biosourcées, au moins 65% de la charge entrant au vapocraqueur.

[0168] La coupe GPL et/ou la coupe off-gas peuvent également être envoyées vers le vapocraqueur.

[0169] Le procédé selon l'invention permet donc de produire presque exclusivement du naphta et une coupe GPL, contrairement aux procédés selon l'art antérieur. De plus, le procédé est mis en œuvre dans un nombre minimum d'équipements, puisque les étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage s'enchainent sans étape de séparation.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de traitement d'une charge issue de source renouvelable comprenant des triglycérides et/ou des acides gras et/ou des esters, ledit procédé comprenant les étapes de :
- a) une étape d'hydrotraitement en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrotraitement en lit fixe, opérée à une température comprise entre 280 et 410°C, et à une pression relative comprise entre 2,0 et 13,0 MPa, et à une vitesse volumétrique horaire comprise entre 0,3 et 5h⁻¹, et obtention d'un effluent hydrotraité ;
 - b) une étape d'hydrocraquage de l'effluent hydrotraité obtenu à l'étape a) en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage en lit fixe, à une température comprise entre 280 et 410°C, opérée à une pression comprise entre 2,0 MPa et 13,0 MPa, et à une vitesse volumétrique horaire comprise entre 0,5 et 10h⁻¹, et obtention d'un effluent hydrocraqué ;
 - c) une étape de séparation de l'effluent hydrocraqué obtenu à l'étape b), et obtention d'au moins un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène et d'un effluent liquide hydrocarboné ;
 - d) une étape de stripping de l'effluent liquide hydrocarboné obtenu à l'étape c), et obtention d'au moins une coupe off-gas et d'un effluent liquide strippé ;
 - e) une étape de fractionnement de l'effluent liquide strippé obtenu à l'étape d), et l'obtention d'au moins une coupe naphta riche en paraffines ;
 - f) une étape de vapocraquage d'au moins une partie, de préférence la totalité de la coupe naphta obtenue à l'étape e) et obtention d'au moins un effluent gazeux biosourcé comprenant de l'éthylène et du propylène.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) d'hydrotraitement est opérée avec un ratio hydrogène sur hydrocarbure compris entre 100 et 5000 Nm³/Sm³.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le au moins un catalyseur d'hydrotraitement comprend un support et une phase active, ladite phase active comprenant au moins un métal du groupe 6 et éventuellement un métal ou plusieurs du groupe 9 ou 10, de préférence la phase active contient du molybdène uniquement (Mo), ou du nickel et du molybdène (NiMo), ou du cobalt et du molybdène (CoMo), ou du nickel, du cobalt et du molybdène (CoNiMo).

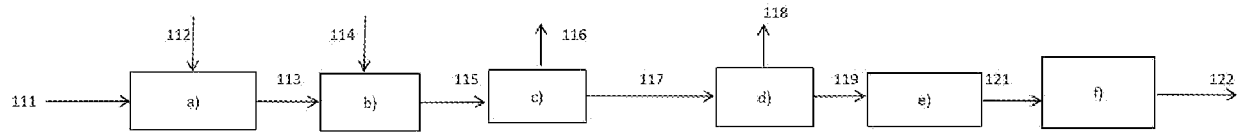
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) d'hydrotraitement est suivie d'une étape de séparation à haute température comprise entre 280 et 410°C, et à haute pression comprise entre 2,0 et 13,0 MPa, de l'effluent hydrotraité, et obtention d'au moins un effluent gazeux et un effluent liquide.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel une partie de l'effluent liquide obtenu à l'étape de séparation à haute température est recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) d'hydrocraquage est opérée avec un ratio hydrogène sur hydrocarbure compris entre 100 et 5000 Nm³/Sm³.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) d'hydrocraquage est opérée à une pression partielle d'hydrogène minimum de 2,5 MPa.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le au moins un catalyseur d'hydrocraquage comprend une fonction hydrogénante et une fonction acide apportée par des supports de grandes surfaces présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes Y, Beta et ZSM-5.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel à l'étape b) la conversion par passe en composés hydrocarbonés est comprise entre 20 et 100% en poids.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) de séparation est suivie d'une étape de purification et/ou de lavage de l'effluent gazeux comprenant de l'hydrogène obtenu à l'étape c) pour éliminer les contaminants, notamment le H₂S, le CO et le CO₂, suivi d'un recyclage de l'effluent gazeux lavé dans au moins l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une partie de l'effluent liquide obtenu à l'étape c) est recyclé vers l'étape a) et/ou l'étape b), de préférence à l'étape a).
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la coupe off-gas obtenue à l'étape d) est envoyée vers une étape de séparation afin de récupérer une coupe gazeuse off-gas dépropanisé pauvre en propane et butane et une coupe GPL.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, dans lequel la coupe GPL est

envoyée vers l'étape f) de vapocraquage, séparément ou en mélange avec la coupe naphta obtenue à l'étape e), dans un ou des fours de l'étape f) de vapocraquage.

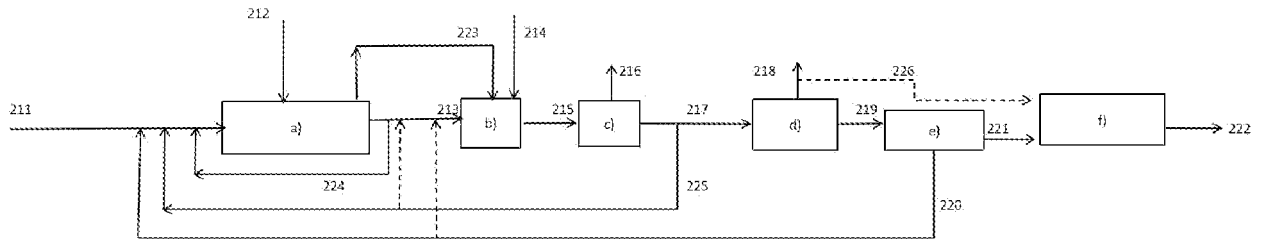
[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel à l'étape e) de fractionnement de l'effluent liquide strippé obtenu à l'étape d), est obtenu en outre une coupe lourde comprenant des composés hydrocarbonés ayant des points d'ébullition supérieurs à 150°C, de préférence supérieurs à 175°C.

[Revendication 15] Procédé selon la revendication 14, dans lequel la coupe lourde obtenue à l'étape e) est en toute ou partie recyclée vers l'étape a) d'hydrotraitement et/ou b) d'hydrocraquage, de préférence avec un ratio charge recyclée/charge fraîche compris entre 0 et 4.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 915458
FR 2213558

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 3 012 467 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 1 mai 2015 (2015-05-01) * page 4, ligne 25 - page 19, ligne 19 * * page 19, ligne 20 - page 20, ligne 6; figure 1 * * exemples 1-2; tableaux 1-2 * -----	1-15	C10G3/00 C07C1/20 C07C4/04 C07C11/04 C07C11/06 C10G45/64 B01J23/88
A, D	US 2014/350314 A1 (ABHARI RAMIN [US] ET AL) 27 novembre 2014 (2014-11-27) * alinéa [0019] - alinéa [0049]; tableaux 1-3 * * figures 1-3 * -----	1-15	
A	US 2021/198584 A1 (VERMEIREN WALTER [BE] ET AL) 1 juillet 2021 (2021-07-01) * alinéa [0087] - alinéa [0279] * * exemples 1-6 * * figures 1-2 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10G C10H C10B C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 juin 2023		Bernet, Olivier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213558 FA 915458**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3012467	A1	01-05-2015	AUCUN	

US 2014350314	A1	27-11-2014	EP 2300563 A2	30-03-2011
			SG 192401 A1	30-08-2013
			US 2009300971 A1	10-12-2009
			US 2011308142 A1	22-12-2011
			US 2014350314 A1	27-11-2014
			WO 2009148909 A2	10-12-2009

US 2021198584	A1	01-07-2021	BR 112020024185 A2	02-03-2021
			CA 3098790 A1	05-12-2019
			CN 112218934 A	12-01-2021
			EP 3802739 A1	14-04-2021
			KR 20210016381 A	15-02-2021
			SG 11202010657S A	27-11-2020
			US 2021198584 A1	01-07-2021
			WO 2019229035 A1	05-12-2019
