

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 149 017

②① N° d'enregistrement national : **23 05239**

⑤① Int Cl⁸ : **C 10 G 1/00** (2023.01), C 10 G 47/10, 69/10, 65/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 26.05.23.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.11.24 Bulletin 24/48.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public — FR.

⑦② Inventeur(s) : CELSE Benoit, LOUESDON-JEUNET
Severine et NGUYEN Minh Tuan.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public.

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS ET DE NAPHTA D'UNE CHARGE COMPORTANT UNE
FRACTION D'HUILE DE PYROLYSE AROMATIQUE.**

⑤⑦ Procédé de production de distillats moyens et de naphtha à partir d'une charge mixte comportant une fraction lourde

d'hydrocarbures d'origine fossile dont au moins 50% poids
des composés présentent un point d'ébullition initial supé-
rieur à 300°C et un point d'ébullition final inférieur à 700°C,
et de moins de 50% poids une fraction d'huile de pyrolyse
de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides
de récupération ayant une teneur en composés aroma-
tiques supérieure à 30% poids, comprenant les étapes
suivantes :

- a) une étape d'hydrotraitement de la charge mixte pour
obtenir un effluent d'hydrotraité ;
- b) une étape d'hydrocraquage de l'effluent hydrotraité
pour obtenir un effluent hydrocraqué ;
- c) une étape de séparation d'effluent hydrocraqué pour
produire au moins un effluent gazeux comprenant de l'hy-
drogène et au moins un effluent liquide ;
- d) une étape de fractionnement pour produire une coupe
naphtha et une coupe distillats moyens.

FR 3 149 017 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE PRODUCTION DE DISTILLATS MOYENS ET DE NAPHTA D'UNE CHARGE COMPORTANT UNE FRACTION D'HUILE DE PYROLYSE AROMATIQUE

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de production de distillats moyens et de naphtha comprenant une étape d'hydrotraitement et une étape d'hydrocraquage, ledit procédé étant caractérisé par l'utilisation d'une charge mixte comportant majoritairement une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile, notamment une fraction lourde d'hydrocarbures dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300°C et un point d'ébullition final inférieur à 700°C, telle qu'une coupe distillats sous vide (DSV) ou Vacuum Gas Oil selon la terminologie anglo-saxonne (VGO) et une fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération (CSR) fortement aromatique, chargée en impuretés.

[0002] L'objectif du procédé selon l'invention est essentiellement la production d'une coupe distillats moyens, comprenant une coupe kérosène ayant des points d'ébullition initiaux et finaux dans un intervalle allant d'environ de 150 à 250°C et une coupe diesel ayant des points d'ébullition initiaux et finaux compris dans un intervalle allant d'environ de 250°C à 370°C. Le procédé selon l'invention permet également de produire d'une coupe naphtha ayant des points d'ébullition environ inférieurs à 150°C.

Technique antérieure

[0003] Le procédé de production de distillats moyens incluant une étape d'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé maintenant incontournable du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, des fractions plus légères telles que de l'essence (naphtha), du kérosène et du diesel que recherche le raffineur pour adapter sa production à la structure de la demande. Par rapport au craquage catalytique (FCC), l'intérêt de l'hydrocraquage catalytique est de fournir des distillats moyens de très bonne qualité. Inversement l'essence (naphtha) produite présente souvent un indice d'octane faible.

[0004] Depuis plusieurs années, on voit apparaître, au sein des filières carburant et chimie, des procédés incorporant des produits autres que des produits pétroliers traditionnels, par exemple des produits d'origine renouvelable comme des huiles végétales et graisses animales ou des déchets comme des pneus usés, des plastiques ou huiles

usagées, en complément ou en substitution des produits d'origine fossile.

- [0005] En particulier, les plastiques issus des filières de collecte et de tri et les pneus usés peuvent subir une étape de pyrolyse afin d'obtenir entre autres des huiles de pyrolyse. Ces huiles de pyrolyse sont généralement brûlées pour générer de l'électricité et/ou utilisées en tant que combustible dans des chaudières industrielles ou de chauffage urbain.
- [0006] Les huiles de pyrolyse peuvent également être valorisées via des procédés de raffinage pour produire des carburants, par exemple de l'essence ou du diesel, et/ou des produits chimiques comme des oléfines pour la production de divers polymères de l'industrie chimique.
- [0007] Cependant, cette autre voie de valorisation des huiles de pyrolyse est confrontée aux problématiques générées par la composition spécifique de ces huiles, en particulier par les impuretés qu'elles contiennent, la composition de ces huiles étant elle-même liée à la diversité des composants des déchets.
- [0008] Les huiles issues de la pyrolyse de plastiques ou de pneus ou de combustibles solides de récupération (CSR) comprennent généralement beaucoup de dioléfines et d'impuretés, en particulier 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 qui peuvent être incompatibles avec certaines unités de raffinage, comme des unités d'hydrotraitement en lit fixe.
 Le traitement de ces huiles peut poser des problèmes d'opérabilité et notamment des problèmes de corrosion, de cokage, de désactivation catalytique, ou encore des problèmes d'incompatibilité dans les usages des polymères. La présence de dioléfines par exemple 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 équipements. La présence de chlore peut conduire à des problèmes de corrosion.
- [0009] Une voie pour éliminer ces impuretés contenues dans les huiles de pyrolyse est d'effectuer un hydrotraitement en présence de catalyseurs. De tels procédés sont par exemple décrits dans les documents WO2016/142808 ou WO2016/142806.
- [0010] Les demandes de brevets FR3107530, FR3113060 et FR31113061 décrivent des procédés de traitement d'une huile de pyrolyse de plastiques, comportant, entre autres, une étape hydrogénation sélective de l'huile de pyrolyse et un hydrotraitement en lit fixe de l'effluent hydrogéné. La coupe naphta issue d'une séparation spécifique à l'eau de l'effluent hydrotraité suivie d'un fractionnement du flux hydrocarboné séparé peut être envoyée à un vapocraqueur ou être utilisée en tant que base carburant. Selon les

demandes de brevets FR3113060 et FR3113061, le procédé intègre une ou deux étapes d'hydrocraquage en lit fixe après l'étape d'hydrotraitement, pour minimiser le rendement de la coupe lourde et maximiser le rendement de la coupe naphta en transformant la coupe lourde au moins en partie en coupe naphta par hydrocraquage, coupe généralement favorisée pour une unité de vapocraquage.

[0011] D'autres procédés impliquant un mélange d'une charge fossile et d'une huile de pyrolyse sont également connus, par exemple dans le document WO2015/128033 qui décrit un procédé de co-processing d'une huile de pyrolyse pauvre en aromatiques et une charge d'hydrocraquage non précisée dans une étape d'hydrocraquage pour augmenter la production de composés légers de type éthane et propane, sans pour autant divulguer une étape d'hydrotraitement au préalable.

[0012] Le document WO2023/002092 décrit un procédé de production d'hydrocarbures d'une charge contenant majoritairement une fraction d'hydrocarbures d'origine fossile de type distillat sous vide ou gazole lourd et minoritairement une fraction d'huile de pyrolyse comprenant une étape d'hydrotraitement et une étape d'hydrocraquage. L'huile de pyrolyse contient entre 40 et 60% poids d'oléfines et une teneur en aromatiques inférieure à 20% poids. Ce document ne décrit pas l'utilisation d'une huile de pyrolyse fortement chargée en aromatiques et son effet bénéfique en tant que co-charge dans la production de distillat moyens et de naphta par hydrocraquage d'une charge de type distillat sous vide.

Objectifs et Résumé de l'invention

[0013] La présente invention relève du domaine de la valorisation de charges lourdes difficilement valorisables telles que les distillats sous vide, qui contiennent généralement de hautes teneurs en impuretés comme des métaux, du soufre, et de l'azote, pour les convertir en produits plus légers, valorisables comme carburants, par exemple pour produire des essences (naphta), du kérosène et/ou des gazoles.

[0014] Les inventeurs ont mis en évidence que, de manière surprenante, il était possible d'incorporer une fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération ayant une forte teneur en composés aromatiques et chargée en impuretés à une charge hydrocarbonée lourde d'origine fossile, typiquement un distillat sous vide, traditionnellement traitée dans un procédé d'hydrocraquage, et ainsi d'améliorer la production de base carburants et/ou autres hydrocarbures valorisables en termes de rendement mais aussi en termes de qualité.

[0015] En effet, le procédé selon l'invention permet d'un côté de valoriser une huile de pyrolyse fortement chargée en composés aromatiques, produit généralement difficilement valorisable, ce qui permet de réduire la dépendance aux énergies fossiles et de créer une économie circulaire.

[0016] Le procédé selon l'invention permet de produire des distillats moyens (notamment

une coupe kérosène et une coupe diesel) répondant aux spécifications requises respectivement pour ces coupes et ceci malgré l'utilisation d'une huile de pyrolyse contenant beaucoup de composés aromatiques et beaucoup d'impuretés. Il est en effet connu qu'une teneur élevée en aromatiques dans un distillat moyen peut être problématique afin de respecter le taux maximal d'aromatiques admis selon la spécification, ainsi que la spécification de densité, et de l'indice de cétane pour le diesel.

- [0017] Le procédé selon l'invention permet de produire, notamment en contrôlant le taux de conversion lors de l'étape d'hydrocraquage (i.e. entre 50 et 95 % poids), une coupe diesel répondant aux spécifications de densité, de la teneur en soufre, de l'indice de cétane et du point de trouble (cloud point selon le terme anglo-saxonne). Il en est de même pour les spécifications de densité, de la teneur en soufre, du point de congélation (freezing point selon le terme anglo-saxonne) et du point de fumée (smoke point selon le terme anglo-saxonne) pour une coupe kérosène.
- [0018] Si la forte aromaticité de l'huile de pyrolyse est donc plutôt un désavantage pour la production de distillat moyens, elle présente un avantage lorsqu'on souhaite produire une coupe naphta, notamment lorsqu'elle est destinée à être envoyée dans un procédé de reformage catalytique. La teneur élevée en composés aromatiques dans l'huile se retrouve après les étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage dans la coupe naphta qui est ainsi très aromatique et naphténique. Cette coupe naphta présente un indice d'octane élevé (RON/MON élevés (RON= Research Octane Number et Motor Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne) et une haute teneur en naphènes et paraffines et peut donc être envoyée dans une unité de reformage catalytique. Le reformage catalytique a pour objectif de transformer les constituants naphténiques (à bas indice d'octane) en constituants aromatiques à haut indice d'octane servant de base au mélange des essences.
- [0019] Un autre avantage de la présente invention est le fait d'observer une augmentation du rendement en coupe distillat moyens (kérosène et diesel), notamment lorsque le taux de conversion de l'étape d'hydrocraquage est contrôlé (i.e. inférieur à 85% poids) par rapport au rendement d'une charge d'hydrocarbures d'origine fossile pure. En effet, l'huile de pyrolyse ayant généralement des composés ayant des points d'ébullition dans la gamme des distillats moyens, l'ajout d'une telle charge à la charge plus lourde d'hydrocarbures d'origine fossile permet intrinsèquement d'augmenter le rendement en distillat moyens si le taux de conversion est contrôlé (afin d'éviter un surcraquage).
- [0020] Le procédé selon l'invention tire donc notamment profit de la nature chimique de l'huile de pyrolyse utilisée comme charge, notamment d'une huile de pyrolyse ayant une forte teneur en composés aromatiques, d'un côté des composés recherchés par exemple dans une coupe naphta destinée à être envoyée dans un procédé de reformage catalytique et de l'autre côté des composés tolérables dans les coupes diesel et

kérosène.

[0021] Le procédé selon l'invention permet ainsi de valoriser une huile de pyrolyse tout en profitant de sa nature chimique (haute teneur en aromatiques) afin de produire des bases carburants répondants aux spécifications et ayant des propriétés améliorées tout en augmentant leur rendement.

[0022] Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de production de distillats moyens et de naphta à partir d'une charge comportant une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300°C et un point d'ébullition final inférieur à 700°C, et une fraction d'huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération ayant une teneur en composés aromatiques supérieure à 30% poids par rapport au poids de l'huile de pyrolyse, ladite fraction d'huile de pyrolyse constituant moins de 50% poids de ladite charge, ledit procédé comprenant :

[0023] a) une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 6,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un effluent d'hydrotraité ;

[0024] b) une étape d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie dudit effluent hydrotraité issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 12,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un effluent hydrocraqué ;

c) une étape de séparation, alimentée par au moins une partie de l'effluent hydrocraqué issu de l'étape b), dans une section de séparation, pour produire au moins un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène, et au moins un effluent liquide ;

[0025] d) une étape de fractionnement, alimentée par au moins une partie de l'effluent

liquide issu de l'étape c), dans une section de fractionnement, pour produire au moins une coupe naphta, au moins une coupe distillats moyens et au moins une coupe liquide lourde non convertie.

[0026] Selon une variante, la fraction d'huile de pyrolyse constitue entre 1% et 45% poids de ladite charge, de préférence entre 2% et 30% poids de ladite charge, de préférence entre 2% et 25% poids de ladite charge, plus préférentiellement entre 3% et 20% poids de ladite charge.

[0027] Selon une variante, la charge est constituée de ladite fraction d'huile de pyrolyse et de ladite fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile, ladite fraction d'huile de pyrolyse constituant entre 1% et 45% poids, de préférence entre 2% et 30% poids, de ladite charge et la fraction lourde d'hydrocarbures constituant entre 55% et 99% poids, de préférence entre 70% et 98% poids, de la charge.

[0028] Selon une variante, la fraction d'huile de pyrolyse a une teneur en oléfines et paraffines inférieure à 30 % poids, de préférence inférieure à 25 % poids.

[0029] Selon une variante, la fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile est choisie parmi un distillat sous vide issu de la distillation directe du brut ou issu des procédés d'hydrotraitement, d'hydroconversion ou d'hydrocraquage de résidus atmosphériques ou sous vide opérant en lit fixe, lit mobile, lit bouillonnant ou lit entraîné ; ou une fraction issue d'unités de conversion tels que qu'un procédé de craquage catalytique en lit fluide ; ou une fraction issue d'un procédé de cokéfaction ; ou une fraction issue d'un procédé de viscoréduction ; ou une fraction issue d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ; ou une fraction issue du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante ; ou encore être une huile désasphaltée provenant du désasphaltage au solvant de résidus ; ou encore tout mélange des charges précédemment citées.

[0030] Selon une variante, la fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile est un distillat sous vide.

[0031] Selon une variante, l'huile de pyrolyse est choisie parmi une huile de pyrolyse issue du polyéthylène téréphtalate, du polystyrène et/ou du polychlorure de vinyle, et/ou une huile de pyrolyse issue de pneus.

[0032] Selon une variante, l'huile de pyrolyse comprend une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 20-70 % poids.

[0033] Selon une variante, ladite charge comprenant ladite fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile et ladite fraction d'huile de pyrolyse, ou l'huile de pyrolyse seule, ou encore la charge lourde d'hydrocarbures d'origine fossile seule est/sont soumis à une étape de prétraitement, ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre en amont de l'étape a) et comprend une étape d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation

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

- [0034] Selon une variante, un plateau filtrant est intégré à l'entrée de l'étape a) en amont du premier lit catalytique.
- [0035] Selon une variante, le procédé comporte une étape de séparation dans une section de séparation entre l'étape d'hydrotraitement a) et l'étape d'hydrocraquage b) séparant une partie, ou la totalité, de l'effluent hydrotraité, pour produire au moins deux coupes, dont une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 370°C.
- [0036] Selon une variante, la section de séparation de l'étape c) et/ou la section de séparation entre l'étape d'hydrotraitement a) et l'étape d'hydrocraquage b) comporte(nt) des moyens de lavage d'au moins une coupe séparée par contact avec une solution aqueuse.
- [0037] Selon une variante, le taux de conversion dans l'étape d'hydrocraquage b) est compris entre 50 et 95 % poids.
- [0038] Selon une 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 réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie de la coupe lourde non convertie et/ou de la coupe distillats moyens issue(s) de l'étape de fractionnement d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 12,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un deuxième effluent hydrocraqué.
- [0039] Selon une variante, la présente invention concerne aussi le produit obtenu par le procédé.
- [0040] Selon une variante, le produit comprend une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 3 et 35 % poids.
- [0041] Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.
- [0042] 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 préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage de valeurs

de température préférée.

[0043] Selon la présente invention, les pressions sont des pressions absolues, encore notées abs., et sont données en MPa absolus (ou MPa abs.), sauf indication contraire.

[0044] Dans la suite du texte, 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, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII (ou VIIIB) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC, et le groupe VIB aux métaux de la colonne 6.

[0045] La teneur en métaux est mesurée par fluorescence X.

[0046] Dans la suite du texte, on entend par « huile de pyrolyse » une huile issue de la pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR, sauf indication contraire. Également par souci de simplification, on désigne par la « fraction lourde d'hydrocarbures » de la charge une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile, sauf indication contraire.

[0047] Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

[0048] Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments qui ne seraient pas mentionnés. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ».

Liste des figures

[0049] [Fig.1]

[0050] La [Fig.1] illustre schématiquement un mode de réalisation du procédé d'hydroconversion selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

La charge fossile

[0051] La charge traitée dans le procédé selon l'invention comprend une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile.

[0052] La fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile est une fraction dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300°C, de préférence supérieur à 320°C et un point d'ébullition final inférieur à 700°C, de préférence inférieur à 550°C.

[0053] Ladite fraction d'hydrocarbures lourde d'origine fossile peut avantageusement être choisie parmi un VGO (Vacuum Gas Oil selon la terminologie anglo-saxonne ou

distillats sous vide (DSV) issu de la distillation directe du brut (charge de type Straight Run Vacuum Gas Oil selon la terminologie anglo-saxonne) ou issu d'autres procédés, notamment issu des procédés d'hydrotraitement, d'hydroconversion ou d'hydrocraquage de résidus atmosphériques ou sous vide opérant en lit fixe, lit mobile, lit bouillonnant ou lit entraîné (slurry bed selon la terminologie anglo-saxonne) ; ou une fraction issue d'unités de conversion tels que qu'un procédé de craquage catalytique en lit fluide (FCC ou « Fluid Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne) comme par exemple une coupe légère (LCO ou « Light Cycle Oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une coupe lourde (HCO ou « heavy cycle oil » selon la terminologie anglo-saxonne), un résidu de FCC ; ou une fraction issue d'un procédé de cokéfaction notamment une fraction gazole légère (CGO ou « Coker Gas Oil » selon la terminologie anglo-saxonne), une fraction gazole lourde (HCGO ou « Heavy Coker Gas Oil » selon la terminologie anglo-saxonne) ; ou une fraction issue d'un procédé de viscoréduction ; ou une fraction issue d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante (charge de type aromatic extract oil selon la terminologie anglo-saxonne) ; ou une fraction issue du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante ; ou encore être une huile désasphaltée (DAO ou Deasphalted Oil selon la terminologie anglo-saxonne) provenant du désasphaltage au solvant de résidus (de distillation directe ou issus de procédés de conversion) ; ou encore tout mélange des charges précédemment citées.

- [0054] Ladite fraction d'hydrocarbures lourde d'origine fossile ne comprend pas une fraction d'hydrocarbures très lourde, tel qu'un résidu sous vide (i.e. contenant une partie d'au moins 50% poids, voire d'au moins 80% poids, ayant une température d'ébullition d'au moins 450°C, de préférence d'au moins 500°C, et de manière encore plus préférée d'au moins 540°C).
- [0055] De manière préférée, ladite fraction lourde est un distillat sous vide. De manière très préférée, ladite fraction lourde est un mélange de distillats sous vide issus de la distillation du pétrole brut et de distillats sous vide issus de procédés de conversion de résidus.
- [0056] La teneur en azote de ladite fraction lourde d'origine fossile traitée dans le procédé selon l'invention est usuellement supérieure ou égale à 500 ppm poids, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm poids. La teneur en soufre de ladite fraction lourde d'origine fossile est usuellement comprise entre 0,01 et 5% poids, de manière préférée comprise entre 0,2 et 4% poids et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 3 % poids.
- [0057] Ladite fraction lourde d'origine fossile peut éventuellement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium de ladite fraction lourde d'origine fossile est de

préférence inférieure à 20 ppm poids et de manière préférée inférieure à 10 ppm poids.

[0058] Ladite fraction lourde d'origine fossile peut éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes de ladite fraction lourde d'origine fossile est généralement inférieure à 4000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm poids, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

[0059] Ces teneurs en métaux, soufre, azote, asphaltènes sont exprimées en % poids du poids total de la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge.

La charge huile de pyrolyse

[0060] La charge traitée dans le procédé selon l'invention comprend également une fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération ayant une teneur en composés aromatiques supérieure à 30% poids par rapport au poids de l'huile de pyrolyse.

[0061] L'huile de pyrolyse peut être une huile de pyrolyse issue de plastiques, de pneus et/ou encore de combustibles solides de récupération.

[0062] Les déchets plastiques sont généralement des mélanges de plusieurs polymères pouvant comprendre seul ou en mélange du polyéthylène (basse et/ou haute densité), du polypropylène, du polyéthylène téréphtalate, du polychlorure de vinyle et du polystyrène. De plus, en fonction des usages, les plastiques peuvent contenir, en plus des polymères, d'autres composés, comme des plastifiants, des pigments, des colorants ou encore des résidus de catalyseurs de polymérisation. Les déchets plastiques peuvent en outre contenir, de manière minoritaire, de la biomasse provenant par exemple des ordures ménagères.

[0063] Quant aux pneus, ils sont principalement constitués de gommages pour leur propriété élastique (mélange d'élastomères de type caoutchoucs naturels et synthétiques réticulés, additionnés d'adjuvants du type silice, résine, soufre, oxyde de zinc, noir de carbone, etc.) et de fibres textiles et métalliques pour leur propriété de renfort.

[0064] Les combustibles solides de récupération (CSR), aussi appelés « refuse derived fuel » (RDF), ou encore « solid recovered fuels » (SRF) selon la terminologie anglo-saxonne, sont des déchets non dangereux solides préparés en vue d'une valorisation énergétique, qu'ils proviennent de déchets ménagers et assimilés, de déchets d'activités économiques ou de déchets de construction et/ou de 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, d'équipements électriques et électroniques (DEEE), des déchets ménagers et commerciaux, des résidus du recyclage de divers types de déchets, dont de certains déchets municipaux, les déchets plastiques, textiles, bois entre autres. Les CSR contiennent en général des déchets plastiques.

- [0065] L'huile de pyrolyse peut être issue d'un traitement de pyrolyse thermique, catalytique ou encore être préparée par hydroyrolyse (pyrolyse en présence d'un catalyseur et d'hydrogène). Elle peut aussi être issue d'une conversion hydrothermale. L'huile de pyrolyse est avantageusement sous forme liquide à température ambiante.
- [0066] L'huile de pyrolyse est une fraction dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 100°C, de préférence supérieur à 150°C et un point d'ébullition final inférieur à 1000°C, de préférence inférieur à 650°C.
- [0067] L'huile de pyrolyse comprend notamment une teneur en composés aromatiques supérieure à 30% poids, de préférence supérieure à 40 % poids, et de manière particulièrement préférée supérieure à 50 % poids par rapport au poids de l'huile de pyrolyse. On entend par composés aromatiques tout composé aromatique incluant les composés mono-, di-, tri- et/ou polyaromatiques. La teneur en composés aromatiques de l'huile de pyrolyse est généralement comprise entre 30 et 90 % poids, de préférence entre 40 et 85 % poids par rapport au poids de l'huile de pyrolyse. D'autres composés, tels que des paraffines (n- et i-paraffines), des oléfines (mono- et/ou dioléfinés) et des naphthènes sont généralement également présents dans l'huile de pyrolyse. En particulier, selon l'origine de l'huile de pyrolyse, celle-ci peut comprendre par rapport au poids de l'huile de pyrolyse jusqu'à 30% poids en paraffines, de préférence entre 1 et 30 % poids, de manière préférée entre 1 et 25 % poids, jusqu'à 70 % poids en naphthènes, de préférence entre 1 et 50 % poids, de manière préférée entre 1 et 40 % poids, jusqu'à 30 % poids en oléfines, de préférence entre 1 et 30 % poids, de manière préférée entre 1 et 25 % poids, étant entendu que la somme des paraffines, des naphthènes, des oléfines et des aromatiques est égale à 100 % poids des composés hydrocarbonés et que l'huile de pyrolyse comprend une teneur en composés aromatiques supérieure à 30% poids. Selon une variante, l'huile de pyrolyse comprend de préférence une teneur en oléfines et paraffines inférieure à 30 % poids, de préférence inférieure à 25 % poids (en total, c'est-à-dire la somme des oléfines et des paraffines) par rapport au poids de l'huile de pyrolyse.
- [0068] L'huile de pyrolyse peut contenir au moins en partie des composés d'origine biologique, comme par exemple une huile de pyrolyse de pneus qui est produite à partir des élastomères de type caoutchoucs naturels. Selon l'origine de l'huile de pyrolyse, celle-ci peut comprendre une teneur de carbone biologique (selon la méthode analytique de radiocarbone d'isotope C¹⁴ selon ASTM D6866) comprise entre 20-70 % poids, de préférence comprise entre 30 et 60 % poids par rapport au poids total de l'huile de pyrolyse. Cela permet d'incorporer une composition biologique dans les produits de l'hydrocraquage. La production de biokérosène, encore dénommé SAF selon la terminologie anglosaxonne (« Sustainable Aviation Fuel »), est particu-

lièrement recherchée pour décarboner le secteur de l'aviation qu'il soit civil ou militaire.

- [0069] Une huile de pyrolyse particulièrement adaptée pour le procédé selon l'invention est une huile de pyrolyse issue de plastiques ayant une forte teneur en aromaticité, comme par exemple une huile issue du polyéthylène téréphtalate (PET), du polystyrène (PS) ou du polychlorure de vinyle (PVC pour polyvinylchloride selon la terminologie anglo-saxonne), seul ou en mélange avec d'autres plastiques. Une autre fraction d'huile de pyrolyse particulièrement adaptée pour le procédé selon l'invention est une huile de pyrolyse issue de pneus. L'aromaticité des huiles de pyrolyse de pneus est due, d'une part, à la nature aromatique du matériau polymère source, le caoutchouc styrène-butadiène, et d'autre part, à la cyclisation des structures oléfiniques suivie de réactions de déshydrogénation durant la pyrolyse. De préférence, ladite fraction d'huile de pyrolyse utilisée dans le procédé selon l'invention est une huile de pyrolyse issue de pneus.
- [0070] L'huile de pyrolyse peut comprendre des dioléfinés. La teneur en dioléfinés est communément déterminée indirectement comme l'indice d'anhydride maléique (ou MAV pour Maleic Anhydrid Value selon la terminologie anglo-saxonne). La méthode est basée sur la réaction d'addition de Diels-Alder entre les dioléfinés conjugués et l'anhydride maléique. La méthode de détermination de la MAV est décrite dans C. López-García et al., Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 1, pp. 57-68. La MAV est exprimée en mg d'anhydride maléique ayant réagi avec 1 g d'échantillon (mg/g). La MAV varie de préférence entre 5 et 100 mg/g dans les huiles de pyrolyse.
- [0071] La densité de l'huile de pyrolyse, mesurée à 15°C selon la méthode ASTM D4052, est généralement comprise entre 0,75 g/cm³ et 1,05 g/cm³, de préférence comprise entre 0,80 g/cm³ et 0,98 g/cm³.
- [0072] 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 à des teneurs élevées, par exemple jusqu'à 500 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids, et même 5000 ppm poids, d'éléments halogène (notamment du chlore mais aussi du brome, du fluor ou de l'iode) apportés par des composés halogénés, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 700 ppm poids ou encore entre 1 et 500 ppm poids d'éléments halogène. L'huile de pyrolyse peut contenir jusqu'à 500 ppm poids ou encore 700 ppm poids voire 1000 ppm poids et même 5000 ppm poids d'élément chlore apportés par des composés chlorés, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 700 ppm poids ou encore entre 1 et

500 ppm poids d'éléments chlore.

- [0073] L'huile de pyrolyse peut comprendre jusqu'à 200 ppm poids, voire 1500 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques, et généralement entre 1 et 1500 ppm poids ou entre 1 et 200 ppm poids d'éléments métalliques ou semi-métalliques. Les métaux alcalins, les alcalino terreux, les métaux de transition, les métaux pauvres et les métalloïdes peuvent être assimilés aux contaminants de nature métallique, appelés métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques. De manière particulière, les métaux ou éléments métalliques ou semi métalliques comprennent du silicium, du fer ou ces deux éléments. L'huile de pyrolyse peut notamment comprendre jusqu'à 200 ppm poids ou encore 1000 ppm poids de silicium, et généralement entre 1 et 1000 ppm poids ou entre 1 et 500 ppm poids ou encore entre 1 et 200 ppm poids de silicium. L'huile de pyrolyse peut notamment comprendre jusqu'à 50 ppm poids ou encore 100 ppm poids de fer, et généralement entre 1 et 100 ppm poids ou entre 1 et 50 ppm poids de fer. L'huile de pyrolyse peut également comprendre du phosphore, du sodium, du calcium, du potassium et du magnésium.
- [0074] 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 40000 ppm poids d'hétéroéléments et de préférence inférieures à 15500 ppm poids d'hétéroéléments, et généralement entre 1 et 40000 ppm poids ou entre 1 et 15500 ppm poids d'hétéroéléments.
- [0075] Les composés soufrés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 15000 ppm poids et de préférence inférieure à 10000 ppm poids, et généralement entre 1 et 15000 ppm poids ou entre 1 et 10000 ppm poids de composés soufrés.
- [0076] Les composés oxygénés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 15000 ppm poids et de préférence inférieure à 10000 ppm poids, et généralement entre 1 et 15000 ppm poids ou entre 1 et 10000 ppm poids de composés oxygénés.
- [0077] Les composés azotés sont généralement présents dans une teneur inférieure à 10000 ppm poids et de préférence inférieure à 8000 ppm poids, et généralement entre 1 et 10000 ppm poids ou entre 1 et 8000 ppm poids de composés azotés.
- [0078] Les teneurs en composés soufrés, oxygénés et/ou azotés dépendent souvent de l'origine de l'huile. Ainsi, les huiles de pyrolyse de pneus contiennent généralement plus d'hétéroéléments que les huiles de pyrolyse de plastiques, notamment des composés soufrés.
- [0079] L'huile de pyrolyse peut également comprendre d'autres impuretés comme des métaux lourds tels que le mercure, l'arsenic, le zinc et le plomb, par exemple jusqu'à 500 ppb poids de métaux lourds tels que de mercure ou d'arsenic, et généralement entre 1 et 300 ppb poids ou entre 1 et 200 ppb poids de métaux lourds.

- [0080] Selon un aspect primordial de l'invention, la charge comprend majoritairement une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile et une fraction mineure d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR ayant une teneur en composés aromatiques supérieure à 30% poids par rapport au poids de l'huile de pyrolyse.
- [0081] La fraction d'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR constitue moins de 50% poids de la charge (poids total de la charge), de préférence entre 1% et 45% poids de la charge, plus préférentiellement entre 2% et 30% poids de la charge, encore plus préférentiellement entre 2% et 25% poids de la charge, encore plus préférentiellement entre 3% et 20% poids de la charge, et de manière encore plus préférée entre 5% et 20% poids de la charge, voire entre 5% et 15% poids de la charge.
- [0082] La fraction lourde d'hydrocarbures peut constituer plus de 50% poids de la charge (poids total de la charge), de préférence entre 55 % et 99% poids de la charge, de manière préférée entre 70% et 98% poids de la charge, plus préférentiellement entre 75% et 98% poids de la charge, encore plus préférentiellement entre 80% et 97% poids de la charge, et de manière encore plus préférée entre 80% et 95% poids de la charge, voire entre 85% et 95% poids de la charge.
- [0083] Selon un mode de réalisation préféré, la charge est constituée de ladite fraction mineure d'huile de pyrolyse et d'une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile.
- Selon ce mode de réalisation, ladite fraction d'huile de pyrolyse constitue entre 1% et 45% poids, de préférence entre 2% et 30% poids, de ladite charge et la fraction lourde d'hydrocarbures constitue entre 55% et 99% poids, de préférence entre 70% et 98% poids, de la charge.
- [0084] Selon une ou plusieurs mise en œuvre, la charge du procédé selon l'invention peut en outre comprendre, à une faible teneur, typiquement entre 1% et 20% poids de la charge, voire entre 1% et 10% ou entre 1 et 5% poids, une fraction d'huile ou de graisse végétale et/ou animale, et/ou une fraction hydrocarbonée issue de procédés de conversion thermique et/ou catalytique de biomasse lignocellulosique, telle qu'une huile produite à partir de biomasse lignocellulosique, selon diverses méthodes de liquéfaction comme la liquéfaction hydrothermale ou la pyrolyse, qui est alors co-traitée avec l'huile de pyrolyse de plastiques et/ou de pneus et/ou de CSR et la fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile.
- Les huiles/graisses d'origine végétale et/ou animale contiennent des triglycérides et/ou des acides gras libres et/ou des esters. Les huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et peuvent être issues des végétaux suivants : colza, tournesol, soja, palme, palmiste, olive, noix de coco, jatropha (pourghère), ricin, coton, arachides, lin, crambe, cette liste n'étant pas limitative. Les huiles d'algues ou de poisson sont également pertinentes. Les huiles/graisses d'origine végétale et/ou animale peuvent être usagées, par exemple des huiles

de cuisson usagées. Les graisses animales peuvent être choisies parmi le lard ou les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration.

[0085] Les huiles/grasses d'origine végétale et/ou animale sont généralement très riches en paraffines. Ces paraffines ont une faible densité et un bon indice de cétane. L'ajout d'une telle charge dans la charge dudit procédé (fraction fossile et/ou fraction huile de pyrolyse très (ou trop) aromatiques) permet ainsi d'atteindre la spécification de la densité pour le produit souhaité dudit procédé. De même, l'ajout d'une telle charge permet d'améliorer l'indice de cétane d'une coupe diesel.

[0086] Le terme « biomasse lignocellulosique » désigne des composés dérivés de plantes ou de leurs sous-produits, et comprend des constituants choisis dans le groupe formé par la cellulose, l'hémicellulose (polymères glucidiques) et/ou la lignine (polymère aromatique).

[0087] Selon une ou plusieurs mises en œuvre, la charge du procédé selon l'invention ne comporte pas de fraction d'huile ou de grasse végétale et/ou animale, ou de fraction hydrocarbonée issue de procédés de conversion thermique et/ou catalytique de biomasse lignocellulosique telle qu'une huile de pyrolyse de biomasse.

Prétraitement (optionnel)

[0088] Ladite charge comprenant ladite fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile et ladite fraction d'huile de pyrolyse, ou l'huile de pyrolyse seule, ou encore la charge lourde d'hydrocarbures d'origine fossile seule peuvent avantageusement être prétraitée(s) dans une étape optionnelle de prétraitement, préalablement à l'étape a) d'hydrotraitement, pour obtenir une charge mixte prétraitée ou une huile de pyrolyse prétraitée ou une charge fossile prétraitée qui alimente l'étape a).

[0089] Selon une variante, cette étape optionnelle de prétraitement permet de diminuer la quantité de contaminants et de particules solides. Cette étape optionnelle de prétraitement permet notamment l'élimination de sédiments qui peuvent se former du fait du caractère instable des huiles de pyrolyse et/ou d'un problème de compatibilité entre deux charges différentes.

[0090] Ladite étape optionnelle de prétraitement peut être mise en œuvre par n'importe quelle méthode connue par l'homme du métier permettant de diminuer la quantité de contaminants. Elle peut notamment comprendre une étape d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape de stripage gazeux.

[0091] L'étape optionnelle de prétraitement est avantageusement mise en œuvre à une température entre 20 et 400°C, de préférence entre 40 et 350°C, et à une pression entre 0,15 et 10,0 MPa abs, de préférence entre 0,2 et 7,0 MPa abs.

- [0092] Selon une variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre dans une section d'adsorption opérée en présence d'au moins un adsorbant. L'adsorbant peut être choisie parmi une zéolithe, du charbon actif, une argile, une silice ou une alumine. Avantageusement, ledit adsorbant comprend moins de 1% poids d'éléments métalliques, de préférence est exempt d'éléments métalliques. Par éléments métalliques de l'adsorbant, il faut entendre les éléments des groupes VIB, VIIB et VIII. Dans le cas où ladite fraction lourde d'origine fossile contient des métaux et/ou des composés de type résines et/ou asphaltènes, il est avantageux de faire passer au préalable la charge comprenant ladite fraction lourde d'origine fossile sur un lit de catalyseur ou d'adsorbant différent du catalyseur d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage, par exemple sur un lit de catalyseur d'hydrodémétallation. L'adsorption peut également être effectuée sur la charge huile de pyrolyse seule ou sur la charge mixte.
- [0093] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre dans une section de lavage avec une solution aqueuse, par exemple de l'eau ou une solution acide ou basique. Cette section de lavage peut comporter des équipements permettant de mettre en contact la charge mixte ou l'huile de pyrolyse ou la charge fossile avec la solution aqueuse et de séparer les phases de manière à obtenir la charge mixte ou l'huile de pyrolyse ou la charge fossile 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.
- [0094] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par filtration. L'étape de filtration permet d'éliminer les solides inorganiques, des sédiments et/ou des fines contenu dans la charge mixte ou l'huile de pyrolyse ou la charge fossile, notamment les métaux, les oxydes métalliques et les chlorures métalliques. On utilise généralement un filtre dont la taille (par exemple le diamètre ou diamètre équivalent) des pores est inférieure à 50 μm , de préférence inférieure ou égale à 30 μm . On peut également utiliser un filtre dont la taille des pores est inférieure ou égale à 5 μm . On peut également utiliser une série de filtres avec différentes tailles de pores, notamment une série de filtres ayant des tailles de pores décroissantes dans le sens de la circulation de la charge. Ces médias filtrants sont bien connus pour des utilisations industrielles. Les filtres à cartouche, les filtres auto-nettoyants, sont par exemple adaptés.
- [0095] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par centrifugation, par décantation ou encore par séparation électrostatique.
- [0096] Selon une autre variante, ladite étape optionnelle de prétraitement est mise en œuvre par stripage gazeux, réduisant ainsi la teneur en oxygène dans la charge. L'extraction de gaz peut éliminer l'oxygène (O_2) qui peut être dissous dans la charge mixte ou

l'huile de pyrolyse ou la charge fossile réduisant ainsi la probabilité de formation de radicaux libres conduisant à la polymérisation dans les étapes en aval. Le procédé implique généralement la mise en contact avec un gaz d'extraction (par exemple H_2 , N_2 ou un mélange de ceux-ci), transférant ainsi au moins une partie de l'oxygène dissous de la charge au gaz d'extraction, suivi de la séparation du gaz d'extraction de la charge mixte ou l'huile de pyrolyse ou la charge fossile. Tout H_2 dissous restant dans la charge mixte ou l'huile de pyrolyse ou la charge fossile après l'étape d'extraction du gaz n'est pas un problème, compte tenu de l'étape d'hydrotraitement effectuée généralement en aval.

- [0097] Ladite étape optionnelle de prétraitement comprend généralement un ou plusieurs, de préférence plusieurs traitements décrits ci-dessus.
- [0098] Ladite étape optionnelle de prétraitement permet ainsi d'obtenir une charge prétraitée comprenant ladite fraction d'huile de pyrolyse ou une huile de pyrolyse prétraitée ou encore la charge fossile prétraitée qui peu(ven)t ensuite alimenter l'étape d'hydrotraitement a).
- [0099] Les deux fractions de la charge peuvent préalablement être préchauffées, individuellement ou ensemble, pour s'assurer qu'elles soient à l'état liquide avant l'entrée dans le réacteur d'hydrotraitement, au moyen de tout dispositif de chauffage connu de l'homme du métier. Alternativement, seule la fraction lourde d'hydrocarbures peut être préchauffée, notamment si la fraction d'huile de pyrolyse est liquide et pompable à la température ambiante. Le préchauffage est généralement effectué à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence comprise entre 60 et 100°C.
- [0100] Après l'étape éventuelle de préchauffe d'au moins une des deux fractions, on peut effectuer un chauffage avant l'entrée dans le réacteur d'hydrotraitement par tout moyen connu d'un homme du métier. Le chauffage peut être effectué soit sur la fraction fossile seule, soit sur la fraction huile de pyrolyse seule, soit encore sur le mélange des deux fractions. Selon une variante, la fraction d'huile de pyrolyse peut être chauffée indirectement par le mélange avec la fraction lourde d'hydrocarbures chauffée au préalable (i.e. échange de chaleur entre les deux fractions par mise en contact desdites deux fractions qui ont des températures différentes) de manière à limiter la formation de gommages et/ou le cokage des équipements de chauffe.
- [0101] Selon une possibilité, la fraction d'huile de pyrolyse peut être préalablement mélangée avec la fraction lourde d'hydrocarbures de la charge, éventuellement préchauffée, avant l'entrée dans le réacteur d'hydrotraitement. Une autre possibilité est l'injection séparée de la fraction d'huile de pyrolyse et de la fraction lourde d'hydrocarbures dans le réacteur d'hydrotraitement. Ce mode d'injection peut être préféré pour éviter tout problème qui serait lié à une incompatibilité chimique entre les deux fractions (risque de démixtion ou de précipitation d'asphaltes par exemple), ou

encore pour éviter un possible encrassement accéléré du four de chauffage (les fortes teneurs en dioléfines et oléfines de l'huile de pyrolyse peuvent conduire à la formation de gomme).

- [0102] Avant son introduction dans la section réactionnelle d'hydrotraitement, la charge subit une étape de mise en pression pour être adaptée à la pression opérée dans l'étape d'hydrotraitement. Cette étape de mise en pression est de préférence réalisée avant l'étape de chauffage.

Etape d'hydrotraitement a)

- [0103] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d'hydrotraitement a) mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 6,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un effluent d'hydrotraité.
- [0104] Avantageusement, l'étape a) met en œuvre les réactions d'hydrotraitement bien connues de l'homme du métier, et plus particulièrement des réactions d'hydrotraitement telles que l'hydrogénation des aromatiques, l'hydrodésulfuration et l'hydrodézotation, l'hydrogénation des oléfines et des composés halogénés ainsi que l'hydrodémétallation.
- [0105] De préférence, l'étape d'hydrotraitement selon l'invention opère à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 450°C, de manière très préférée entre 300 et 430°C, sous une pression comprise entre 2,0 et 18,0 MPa abs, de préférence entre 3 et 16 MPa abs, à une vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 6,0 h⁻¹ de préférence entre 0,2 et 5 h⁻¹, de manière très préférée entre 0,5 et 2 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 100 et 3000 NL/L, de préférence entre 300 et 1500 NL/L.
- [0106] Selon l'invention, la « température » d'une section réactionnelle correspond à la Weight Average Bed Temperature (WABT) selon le terme anglo-saxon consacré, bien connue de l'Homme du métier. Sauf indication contraire, la « température moyenne » d'une section réactionnelle est donnée à des conditions de début de cycle.
- [0107] La vitesse volumique horaire (VVH) est définie ici comme le ratio entre le débit volumique horaire de la charge, éventuellement prétraitée, par le volume de ca-

talyseur(s).

- [0108] La couverture en hydrogène est définie comme le rapport du débit volumique d'hydrogène pris dans les conditions normales de température et pression par rapport au débit volumique de charge « fraîche », c'est-à-dire de la charge à traiter, éventuellement prétraitée, sans tenir compte d'une fraction recyclée, à 15°C (en normaux m³, noté Nm³, de H₂ par m³ de charge).
- [0109] 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, le(s)dit(s) lit(s) comprenant chacun au moins un, et de préférence pas plus de dix, catalyseur(s) d'hydrotraitement.
- [0110] La section réactionnelle d'hydrotraitement mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe peut fonctionner à courant descendant ou ascendant de gaz et de liquide.
- [0111] Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène, qui alimente la section réactionnelle d'hydrotraitement peut être constitué d'un appoint en hydrogène et/ou d'hydrogène recyclé. Le flux gazeux comprenant de l'hydrogène peut être issu d'une source fossile ou d'une source renouvelable, par exemple issu de la gazéification de déchets plastiques ou produit par électrolyse.
- [0112] 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.
- [0113] De manière préférée, l'étape a) peut mettre en œuvre en amont du ou des catalyseurs d'hydrotraitement au moins un lit de garde contenant des adsorbants et/ou des catalyseurs de type alumine, silice-alumine, zéolithe et/ou charbon actif contenant éventuellement des métaux du groupe VIB et/ou VIII. On peut également utiliser une série de lits de garde (catalyseurs) avec des particules de différents diamètres, notamment une série de lit de garde ayant des diamètres décroissants dans le sens de la circulation de la charge (aussi appelé « grading » selon la terminologie anglo-saxonne). La principale tâche des lits de garde est de protéger les catalyseurs des réacteurs principaux de l'étape a) en aval en effectuant une partie de la démétallation et en filtrant les particules contenues dans la charge qui peuvent conduire au colmatage. Lesdits catalyseurs peuvent comprendre au moins un support comprenant un oxyde réfractaire poreux, au moins un métal du groupe VIB, et au moins deux métaux du groupe VIII. Ce(s) catalyseur(s) a (ont) une teneur en métal(s) du groupe VIB comprise

entre 2 et 9 % poids de trioxyde du ou des métaux du groupe VIB par rapport à la masse totale du catalyseur, et la somme des teneurs en métaux du groupe VIII est comprise entre 0,3 et 2 % poids de l'oxyde des métaux du groupe VIII par rapport à la masse totale du catalyseur.

- [0114] Selon une variante, la charge traverse à l'entrée de chaque zone de garde un plateau distributeur filtrant composé d'un seul étage ou de deux étages successifs, ledit plateau est situé en amont des lits catalytiques, de préférence en amont de chaque lit catalytique. Ce plateau distributeur filtrant, décrit par exemple dans le document US2009177023, permet de piéger les particules colmatantes contenues dans la charge au moyen d'un plateau distributeur spécifique comportant un milieu filtrant. Ainsi, le plateau filtrant permet d'augmenter le gain de temps de cycle dans le procédé selon l'invention. Ce plateau filtrant permet simultanément de distribuer la phase gaz (l'hydrogène et la partie gazeuse de la charge) et la phase liquide (la partie liquide de la charge) alimentant le réacteur tout en assurant une fonction de filtration vis à vis des impuretés contenues dans la charge. De même, le plateau filtrant assure une distribution du mélange plus homogène sur toute la surface du lit catalytique et limite les problèmes de maldistribution pendant la phase de colmatage du plateau lui-même.
- [0115] Plus précisément, le plateau filtrant est un dispositif de filtration et de distribution, ledit dispositif comprenant un plateau situé en amont du lit catalytique, ledit plateau étant constitué d'un plan de base sensiblement horizontal et solidaire des parois du réacteur et auquel sont fixées des cheminées sensiblement verticales, ouvertes à leur extrémité supérieure pour l'admission du gaz, et à leur extrémité inférieure pour l'évacuation du mélange gaz liquide destiné à alimenter le lit catalytique situé en aval, lesdites cheminées étant percées sur une certaine fraction de leur hauteur d'une fente latérale continue ou d'orifices latéraux pour l'admission du liquide, ledit plateau supportant un lit de filtration entourant les cheminées, et ledit lit de filtration étant constitué d'au moins une couche de particules de taille inférieure ou égale à la taille des particules du lit catalytique. Le lit de filtration est constitué de particules généralement inertes mais peut également comprendre au moins une couche de catalyseur identique ou appartenant à la même famille que le catalyseur du lit catalytique. Cette dernière variante permet de réduire le volume de lits catalytiques dans le réacteur.
- [0116] Le plateau distributeur filtrant peut également comprendre deux étages et être composé de deux plateaux successifs : le premier plateau supportant un lit de garde composés de particules internes et d'au moins une couche de catalyseur identique ou appartenant à la même famille que le catalyseur du lit catalytique. Ce plateau est décrit dans le document US2009177023. Le lit est disposé sur une grille, la phase liquide s'écoule au travers du lit de garde et le gaz au travers de cheminées traversant le lit de garde et le premier plateau. En fin de colmatage le liquide et le gaz s'écoulent simul-

tanément au travers des cheminées tout en permettant au deuxième plateau de continuer à assurer sa fonction de distribution. Le deuxième plateau assure la fonction de distribution du gaz et du liquide : il peut être composé de cheminées avec des perforations latérales pour le passage du liquide ou composé de calottes de barbotage (bubble-cap selon le terme anglo-saxonne).

- [0117] Des catalyseurs d'hydrotraitement classiques peuvent avantageusement être utilisés sous forme supportés ou non supportés, de préférence qui contiennent au moins un support amorphe et au moins un élément hydro-déshydrogénant choisi parmi au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble, et le plus souvent au moins un élément du groupe VIB (parmi molybdène ou tungstène pris seul ou en mélange) et au moins un élément du groupe VIII non noble (parmi le nickel ou le cobalt pris seul ou en mélange). De préférence, le catalyseur d'hydrotraitement 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. La section réactionnelle de ladite étape d'hydrotraitement comprend par exemple un catalyseur d'hydrotraitement comprenant entre 0,5% et 12% poids de nickel ou de cobalt, de préférence entre 0,9% et 10% poids de nickel ou de cobalt (exprimé en oxyde NiO ou CoO par rapport au poids dudit catalyseur), et entre 1% et 30% poids de molybdène et/ou de tungstène, de préférence entre 3% et 20% poids de molybdène et/ou de tungstène (exprimé en oxyde MoO₃ ou WO₃ par rapport au poids dudit catalyseur) sur un support amorphe, de préférence sur un support d'alumine. Le catalyseur d'hydrotraitement peut comprendre du phosphore. Lorsque du phosphore est présent, sa concentration est inférieure à 10% poids (exprimé en P₂O₅) par rapport au poids dudit catalyseur et avantageusement d'au moins 0,001 % poids par rapport au poids total dudit catalyseur.
- [0118] De préférence, le support amorphe est de l'alumine ou de la silice-alumine.
- [0119] Des catalyseurs préférés sont choisis parmi les catalyseurs NiMo, NiW, NiMoW ou CoMo supportés sur alumine et NiMo, NiW ou NiMoW supportés sur silice-alumine.
- [0120] Selon un autre aspect de l'invention, le catalyseur d'hydrotraitement 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.
- [0121] Avantageusement, l'étape a) d'hydrotraitement permet l'hydrogénation d'au moins

80%, et de préférence de la totalité des oléfines (mono- et dioléfinés) et composés halogénés, mais aussi la conversion au moins en partie d'autres impuretés/composés présentes dans la charge, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés azotés, les composés oxygénés.

- [0122] De préférence, la teneur en azote en sortie de l'étape a) est comprise entre 5 et 500 ppm, et de manière préférée entre 10 et 40 ppm poids.
- [0123] De préférence, la teneur en soufre en sortie de l'étape d) est inférieure à 200 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 150 ppm poids.
- [0124] L'étape a) peut également permettre de réduire 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 a) 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.
- [0125] De préférence, la teneur en élément halogène en sortie de l'étape a) est inférieure à 2 ppm poids.

Etape de séparation intermédiaire optionnelle

- [0126] Le procédé selon l'invention peut avantageusement comprendre une étape de séparation entre l'étape d'hydrotraitement et l'étape d'hydrocraquage.
- [0127] Selon un ou plusieurs modes de réalisation préférés, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de séparation, qui sépare une partie, ou la totalité, de l'effluent hydrotraité, pour produire au moins deux coupes, dont une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 370°C.
- [0128] La ou les autres coupes sont une ou des coupes légère(s) et intermédiaire(s). La coupe légère ainsi séparée contient principalement des gaz (H_2 , HCl , H_2S , NH_3 , et C_1-C_4), du naphta (ou essence, coupe qui bout à une température inférieure à 150°C), du kérosène (fraction qui bout entre 150°C et 280°C), et au moins une partie du diesel (fraction qui bout entre 280°C et 370°C). La coupe légère peut ensuite être envoyée au moins partiellement à une unité de fractionnement où les gaz légers sont extraits de ladite coupe légère, par exemple par passage à travers un ballon de détente. Cette unité de fractionnement peut être celle de l'étape de fractionnement décrite ci-dessous (dans la section étape de séparation d).
- [0129] L'hydrogène gazeux ainsi récupéré, qui peut avoir été envoyé à une installation de purification et de compression, peut avantageusement être recyclé à l'étape d'hydrotraitement a), à l'étape d'hydrocraquage b), et/ou à une deuxième étape d'hydrocraquage si elle est mise en œuvre. L'hydrogène gazeux récupéré peut également être utilisé dans d'autres installations de la raffinerie.
- [0130] Cette étape de séparation est avantageusement mise en œuvre lorsque l'huile de pyrolyse de la charge est fortement chargée en chlore. Les impuretés les plus problématiques contenues dans les huiles de pyrolyse sont souvent les halogénures et plus

particulièrement le chlore. En effet, le chlore est généralement le contaminant limitant pour traiter les huiles de pyrolyse dans les unités existantes d'une raffinerie. Le chlore, même à faible teneur (e. g. <5 ppm poids), est responsable de corrosion (sous la forme d'HCl) qui peut advenir dans les unités existantes dont la métallurgie n'est généralement pas prévue pour résister à des niveaux de chlore même faible. Un autre problème lié à la présence d'halogénures dans les huiles de pyrolyse, et notamment du chlore, est la formation de sels de chlorure d'ammonium qui se forment par réaction entre les ions chlorure, libérés par l'hydrodéchloration sous forme HCl et les ions ammonium, générés par l'hydrogénation des composés azotés (hydrodézotation) sous forme de NH_3 lors de l'étape d'hydrotraitement. Il est connu que ces sels de chlorure d'ammonium précipitent à une température relativement basse (e.g. inférieure à 280°C) ce qui crée des problèmes de bouchage en particulier dans les lignes de transfert et/ou dans les sections d'un procédé en aval d'un hydrotraitement.

- [0131] Cette étape de séparation (à chaud) permet en particulier d'éliminer les halogènes (chlore) sous formes de halogénures d'hydrogène (HCl notamment) formés par la réaction des ions hydrogène et des ions halogénure libérés par l'hydrogénation des composés halogénés lors de l'étape d'hydrotraitement et d'éviter la précipitation de sel de chlorure d'ammonium qui se forment par réaction entre les ions chlorure et les ions ammonium et qui peuvent se dissoudre dans une solution aqueuse. L'étape de séparation permet ainsi de récupérer une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 370°C pour l'hydrocraquage débarrassée de la majeure partie des impuretés tels que le chlore, mais aussi de l' H_2S et du NH_3 formés lors de l'hydrotraitement.
- [0132] Un autre avantage de l'étape de séparation est le fait de pouvoir extraire le naphta, le kérosène et au moins une partie du diesel (principalement issus de l'huile de pyrolyse) avant l'étape d'hydrocraquage et ainsi éviter un surcraquage en coupe naphta et en gaz, notamment lorsqu'on cherche à maximiser les coupes kérosène et gazole.
- [0133] L'étape de séparation optionnelle est mise en œuvre dans une section de séparation, qui comprend tout moyen de séparation connu d'un homme de l'art. Ladite section de séparation peut comprendre un ou plusieurs ballons de détente agencés en série, et/ou une ou plusieurs colonnes de stripage de vapeur et/ou à l'hydrogène, et/ou une colonne de distillation atmosphérique, et/ou une colonne de distillation sous vide, et est préférablement constituée d'un unique ballon de détente, communément appelé « séparateur chaud ».
- [0134] L'étape de séparation optionnelle est généralement effectuée à haute température et à haute pression opérant sous une pression comprise entre 8 et 25 MPa et à une température comprise entre 200 et 450°C , de préférence entre 250 et 350°C .
- [0135] La section de séparation peut également comprendre des moyens de lavage d'au

moins une coupe séparée par contact avec une solution aqueuse, notamment de la coupe légère contenant principalement des gaz.

[0136] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de séparation optionnelle comporte un séparateur chaud opéré à une température supérieure ou égale à 300°C, voire 350°C, de manière à éviter la formation de sels de chlorure d'ammonium dans la phase liquide. La phase gaz du séparateur chaud ou au moins une des phases issues de la séparation ultérieure de la phase gaz du séparateur chaud, est avantageusement mise en contact avec de l'eau ou une solution aqueuse basique (solution de soude, d'amine(s) par exemple) en vue d'éliminer au moins en partie le chlorure d'hydrogène (HCl) et/ou de dissoudre au moins partie les sels de chlorure d'ammonium. Les équipements ou ballons de séparation peuvent comprendre en fond une zone permettant la décantation séparée d'une fraction hydrocarbonée et d'une fraction aqueuse comportant de sels de chlorures, ou encore comprendre une colonne de lavage des gaz par mise en contact avec de l'eau ou une solution basique.

[0137] Dans un autre mode de réalisation le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape de séparation entre l'étape d'hydrotraitement et l'étape d'hydrocraquage.

Etape d'hydrocraquage b)

[0138] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d'hydrocraquage b) mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie dudit effluent hydrotraité issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 12,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un effluent hydrocraqué.

[0139] Avantageusement, l'étape d'hydrocraquage b) 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 370°C contenus dans l'effluent hydrotraité issu de l'étape a). D'autres réactions, comme l'hydrogénation des oléfines, des aromatiques, l'hydrodémétallation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation, etc. peuvent se poursuivre.

[0140] De préférence, l'étape d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 450°C, de manière très préférée entre 300 et 430°C, sous une pression comprise entre 2 et 18 MPa abs., de

préférence entre 3 et 16 MPa abs., à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 12,0 h⁻¹, de préférence comprise entre 0,4 et 10 h⁻¹, de manière très préférée comprise entre 0,8 et 3 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 100 et 3000 NL/L, de préférence compris entre 300 et 1500 NL/L.

- [0141] Les définitions de la température moyenne (WABT), de la VVH et de la couverture en hydrogène correspondent à celles décrites ci-dessus.
- [0142] Ces conditions opératoires utilisées dans l'étape d'hydrocraquage permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15% pds et de manière encore plus préférée comprises entre 50 et 95% pds par rapport à la charge introduite dans l'étape d'hydrocraquage.
- [0143] Selon le produit recherché, le taux de conversion peut être adapté.
- [0144] Lorsqu'on souhaite favoriser la production d'une coupe naphta, le taux de conversion est de préférence supérieur ou égale à 80 %, et de préférence compris entre 80 et 95% poids.
- [0145] Lorsqu'on souhaite favoriser la production d'une coupe distillats moyens, par exemple une coupe kérosène ou une coupe diesel, le taux de conversion est de préférence inférieur à 90 % poids, de manière préférée compris entre 50 et 85% poids. En effet, la charge étant un mélange d'une charge lourde d'origine fossile et d'une charge plus légère d'huile de pyrolyse fortement aromatique (comprenant donc des composés qui ont un point d'ébullition dans la gamme des distillats moyens), le taux de conversion dans l'étape d'hydrocraquage doit être modéré afin d'éviter un surcraquage et donc la formation de composés plus légers que la coupe de distillat moyens.
- [0146] Avantageusement, ladite étape b) 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.
- [0147] La section réactionnelle d'hydrocraquage mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe peut fonctionner à courant descendant ou ascendant de gaz et de liquide.
- [0148] 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.

- [0149] Le ou les catalyseur(s) d'hydrocraquage utilisé(s) dans l'étape d'hydrocraquage sont des catalyseurs classiques d'hydrocraquage connus de l'Homme du métier, de type bi-fonctionnel 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 1000 m²/g généralement) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes, et de préférence les alumines ou les silice-alumines, seules ou en mélange. 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.
- [0150] De préférence, 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 de préférence parmi le molybdène et le tungstène, 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, et de préférence parmi le cobalt et le nickel. Des fonctions hydro-déshydrogénantes de type NiMo, NiMoW, NiW sont préférées.
- [0151] 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 (en NiO ou CoO par exemple).
- [0152] 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 (en MoO₃ ou WO₃ par exemple).
- [0153] 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).
- [0154] Un type de catalyseurs conventionnels d'hydrocraquage est à base d'oxydes amorphes modérément acides, tels les silice-alumines par exemple. Ces systèmes sont utilisés pour produire des distillats moyens de bonne qualité, et éventuellement, des bases huiles. L'inconvénient de ces catalyseurs à base de support amorphe est leur faible activité.

- [0155] Les catalyseurs comportant par exemple de la zéolithe Y, ou les catalyseurs comportant par exemple une zéolithe Beta présentent quant à eux une activité catalytique supérieure à celle des silice-alumines, mais présentent des sélectivités en distillats moyens (carburéacteurs et gazoles) généralement plus faibles.
- [0156] 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.
- [0157] 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.
- [0158] 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.
- [0159] 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.
- [0160] Un autre catalyseur préféré comprend, et est de préférence constitué, du nickel, du tungstène, de l'alumine et de la silice-alumine.
- [0161] 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.
- [0162] Ledit catalyseur d'hydrocraquage est par exemple sous forme d'extrudés.
- [0163] 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.
- [0164] La préparation des catalyseurs des étapes a) et b) est connue et comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB lorsqu'il est présent, et éventuellement du phosphore et/ou du bore sur le support, suivie d'un séchage, puis éventuellement d'une calcination. Dans le cas de catalyseur additivé, la préparation se fait généralement par simple séchage sans calcination après introduction du composé organique. On entend ici par calcination un traitement

thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure ou égale à 200°C. Avant leur utilisation dans une étape du procédé, les catalyseurs sont généralement soumis à une sulfuration afin de former l'espèce active.

[0165] Avantageusement, l'étape b) d'hydrocraquage permet la conversion des impuretés restants dans l'effluent hydrotraité, comme les composés aromatiques, les composés métalliques, les composés soufrés, les composés azotés, les composés oxygénés.

[0166] De préférence, la teneur en azote en sortie de l'étape b) est inférieure à 300 ppm, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 50 ppm poids.

Etape de séparation c)

[0167] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape de séparation c), alimentée par au moins une partie, de manière préférée de la totalité de l'effluent hydrocraqué issu de l'étape b), dans une section de séparation, pour produire au moins un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène et au moins un effluent liquide.

[0168] La séparation, ou au moins l'une des séparations quand il y en a plusieurs, a pour objectif de séparer un effluent liquide comportant les hydrocarbures d'une part, et un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène non réagi d'autre part, de façon à valoriser/poursuivre le traitement des hydrocarbures, et, le cas échéant, à pouvoir recycler l'hydrogène non réagi. Dans ce cas de figure, l'effluent gazeux comprenant l'hydrogène (non réagi) peut avoir à être traité pour pouvoir être recyclé. Il s'agit notamment d'un traitement de purification, de type lavage avec des amines.

[0169] Les moyens de séparation peuvent fonctionner à haute pression et utiliser des moyens de séparation tels que, par exemple, un enchaînement de ballons séparateurs à haute pression opérant entre 2 et 25 MPa.

[0170] Leur but est de produire :

- un flux d'hydrogène, qui est de préférence recyclé par l'intermédiaire d'un compresseur vers au moins une des étapes a), b) (ou à la deuxième étape d'hydrocraquage si le procédé, dans une autre variante, est de type hydrocraquage en deux étapes), ou dans d'autres installations de la raffinerie.

[0171] - et un effluent liquide produit dans l'étape b) d'hydrocraquage, qui est préférentiellement envoyé vers une étape de stripage à la vapeur opérant de préférence à une pression comprise entre 0,5 et 2 MPa, pour réaliser une séparation de l'hydrogène sulfuré (H₂S) dissous dans ledit effluent liquide.

[0172] L'étape c) permet ainsi la production d'un effluent liquide hydrocarboné qui peut ensuite être envoyé dans l'étape d) de fractionnement. Cet enchaînement de ballons séparateurs et d'une colonne de stripage peut être réalisé selon l'enseignement du brevet EP 3 184 607, qui utilise un ballon séparateur chaud à haute pression, un ballon séparateur froid à haute pression, une zone de compression, un ballon séparateur chaud à

basse pression et une colonne de stripage : on se rapportera au brevet en question pour plus de détails.

[0173] La section de séparation peut également comprendre des moyens de lavage d'au moins une coupe séparée par contact avec une solution aqueuse.

[0174] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de séparation comporte un séparateur chaud opéré à une température supérieure ou égale à 300°C, voire 350°C, de manière à éviter la formation de sels de chlorure d'ammonium dans la phase liquide ; la phase gaz du séparateur chaud ou au moins une des phases issues de la séparation ultérieure de la phase gaz du séparateur chaud, ainsi qu'au moins une partie de la phase liquide du séparateur chaud ou au moins une des phases issues de la séparation ultérieure de la phase liquide du séparateur chaud, sont avantageusement mises en contact avec de l'eau ou une solution aqueuse basique (solution de soude, d'amine(s) par exemple) en vue d'éliminer au moins en partie le chlorure d'hydrogène (HCl) et/ou de dissoudre au moins partie les sels de chlorure d'ammonium. Cette alternative est particulièrement intéressante lorsqu'il n'y a pas eu de séparation complétée éventuellement avec un lavage entre l'étape d'hydrotraitement a) et la première étape d'hydrocraquage b). Les équipements ou ballons de séparation peuvent comprendre en fond une zone permettant la décantation séparée d'une fraction hydrocarbonée et d'une fraction aqueuse comportant de sels de chlorures, ou encore comprendre une colonne de lavage des gaz par mise en contact avec de l'eau ou une solution aqueuse basique.

Etape d) de fractionnement

[0175] Conformément à l'invention, le procédé comprend une étape d) de fractionnement, alimentée par au moins une partie et de préférence la totalité de l'effluent liquide issu de l'étape c), dans une section de fractionnement, pour produire au moins une coupe naphta, au moins une coupe distillats moyens et au moins une coupe liquide lourde non convertie.

L'étape d) de fractionnement est mise en œuvre dans au moins une colonne de distillation.

[0176] La colonne de distillation opère à une pression comprise entre 0,1 et 0,4 MPa absolu.

[0177] L'étape d) de fractionnement par distillation permet notamment de soutirer :

- éventuellement une fraction gazeuse,
- au moins une coupe naphta,
- au moins une coupe distillats moyens, et
- une coupe liquide lourde non convertie, et ayant un point d'ébullition supérieur à 370°C, ladite fraction étant soutirée au niveau de l'extrémité inférieure de la colonne.

[0178] On entend par « coupe naphta » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition généralement inférieur ou égal à 150°C, en particulier entre 80 et 150°C.

- [0179] On entend par « coupe distillats moyens » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition généralement compris entre 150 et 370°C. La coupe distillat moyens comprend généralement une coupe kérosène ayant un point d'ébullition compris entre 150 et inférieure à 250°C et/ou une coupe diesel ayant un point d'ébullition compris entre 250 et 370°C.
- [0180] On entend par « coupe liquide lourde non convertie » une coupe hydrocarbonée comprenant des composés ayant un point d'ébullition supérieure à 370°C qui présente la partie de la charge non convertie (aussi appelé UCO pour Unconverted Oil selon la terminologie anglo-saxonne).
- [0181] Selon la destination ou l'utilisation des coupes issues de l'étape de fractionnement, l'homme du métier ajustera les points de coupes dans les opérations de séparation et/ou de distillation. Par exemple, il peut être nécessaire d'ajuster le point final de la coupe naphta à 125, 150, 175, 180 ou 200°C.
- [0182] La coupe naphta, la coupe kérosène et/ou la coupe diesel peuvent être envoyées vers une unité de stockage carburant, par exemple une unité de stockage naphta, une unité de stockage kérosène ou une unité de stockage diesel, issu de charges pétrolières conventionnelles.
- [0183] Le produit obtenu par le procédé qui peut donc être une coupe naphta, une coupe distillat moyens (coupe kérosène et/ou coupe diesel) ou encore la coupe liquide lourde non convertie, peut comprendre une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 3 et 35 % poids.
- [0184] Selon une variante, au moins une partie de la coupe naphta peut être envoyée vers un complexe aromatique comportant au moins une étape de reformage du naphta en vue de produire des composés aromatiques.
- [0185] La teneur élevée en composés aromatiques dans l'huile de pyrolyse se retrouve après les étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage dans les produits obtenus, et permet ainsi d'obtenir notamment une coupe naphta très aromatique. Cette coupe naphta présente un indice d'octane élevé (RON/MON élevés (RON= Research Octane Number et Motor Octane Number selon la terminologie anglo-saxonne) et une haute teneur en naphènes et paraffines et peut donc être envoyée dans une unité de reformage catalytique. Le reformage catalytique a pour objectif de transformer les constituants naphéniques (à bas indice d'octane) en constituants aromatiques à haut indice d'octane servant de base au mélange des essences.
- [0186] Selon une autre variante, au moins une partie de la coupe naphta peut être envoyée vers une unité de vapocraquage, à l'issue de laquelle des oléfines pourront être (re)formées pour participer à la formation de polymères.
- [0187] Selon une variante, préférée, au moins une partie et de préférence la totalité de la coupe kérosène et/ou de la coupe diesel sont envoyées dans un pool carburants

respectif.

- [0188] Quant à la teneur des composés aromatiques dans la coupe distillat moyens (coupe kérosène ou coupe diesel) qui est par la nature de la charge lourde fossile relativement élevée, elle augmente suite au rajout de l'huile de pyrolyse dans la charge. Cependant, elle reste respectivement en dessous de 25% volume, ce qui est particulièrement important pour la coupe kérosène qui a une spécification de 25% volume au maximum.
- [0189] Les spécifications de densité, de la teneur en soufre, de l'indice de cétane et du point de trouble d'une coupe diesel sont respectées. Il en est du même pour les spécifications de densité, de la teneur en soufre, du point de congélation et du point de fumée pour une coupe kérosène.
- [0190] Selon une autre variante encore, une partie de la coupe kérosène et/ou diesel peut être envoyée dans une unité de vapocraquage.
- [0191] Quant à la coupe liquide lourde non convertie, elle peut être recyclée au moins en partie dans l'étape d'hydrotraitement a) et/ou dans l'étape d'hydrocraquage b) et/ou encore dans une deuxième étape d'hydrocraquage.

Deuxième étape d'hydrocraquage (optionnelle)

- [0192] Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une deuxième étape d'hydrocraquage d'au moins une partie de la coupe lourde non convertie et/ou de la coupe distillats moyens issue(s) de l'étape de fractionnement d), en présence d'hydrogène et d'au moins un catalyseur d'hydrocraquage, pour obtenir un deuxième effluent hydrocraqué.
- [0193] Lorsqu'on souhaite favoriser la production d'une coupe distillats moyens, par exemple une coupe kérosène ou une coupe diesel, la deuxième étape d'hydrocraquage est alimentée par au moins une partie de la coupe lourde non convertie.
- [0194] Lorsqu'on souhaite favoriser la production d'une coupe naphta, la deuxième étape d'hydrocraquage est alimentée par au moins une partie de la coupe distillat moyens et éventuellement par au moins une partie de la coupe lourde non convertie.
- [0195] La deuxième étape d'hydrocraquage est réalisée d'une manière similaire à ce qui a été décrit pour la première étape d'hydrocraquage b). Ceci s'applique notamment aux conditions d'opération, aux équipements utilisés, aux catalyseurs supportés poreux d'hydroconversion utilisés, et au taux de conversion.
- [0196] Dans cette deuxième étape d'hydrocraquage, les conditions d'opération peuvent être similaires ou différentes de celles dans la première étape d'hydrocraquage.
- [0197] Le catalyseur d'hydrocraquage utilisé dans ladite deuxième étape d'hydrocraquage peut être identique ou différent de celui utilisé dans ladite première étape d'hydrocraquage b), et de préférence différent.
- [0198] Le deuxième effluent hydrocraqué est de préférence envoyé au moins en partie dans l'étape de séparation c).

- [0199] Conformément à l'invention, cette deuxième 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, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie de la coupe lourde non convertie et/ou de la coupe distillats moyens issue(s) de l'étape de fractionnement d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 12,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un deuxième effluent hydrocraqué.
- [0200] De préférence, la deuxième étape d'hydrocraquage selon l'invention opère à une température comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 250 et 450°C, de manière très préférée entre 300 et 430°C, sous une pression comprise entre 2 et 18 MPa abs., de préférence entre 3 et 16 MPa abs., à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 12,0 h⁻¹, de préférence comprise entre 0,4 et 10 h⁻¹, de manière très préférée comprise entre 0,8 et 3 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure est compris entre 100 et 3000 NL/L, de préférence compris entre 300 et 1500 NL/L.

[Fig 1]

- [0201] La [Fig.1] représente le schéma d'un mode de réalisation particulier du procédé de la présente invention, comprenant :
- [0202] - une étape de prétraitement optionnelle (1) de l'huile de pyrolyse (2), par exemple par filtration et/ou stripage à l'azote de manière d'obtenir une huile prétraitée (3) ;
- [0203] - une étape a) d'hydrotraitement (4) d'une charge comprenant une fraction minoritaire de l'huile de pyrolyse prétraitée (3) et une fraction majoritaire lourde d'hydrocarbures d'origine fossile (5), en présence d'un gaz riche en hydrogène (6), réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrotraitement, pour obtenir un effluent hydrotraité (7) ;
- [0204] - une étape b) d'hydrocraquage (8) d'au moins une partie de l'effluent hydrotraité (7) issu de l'étape a), en présence d'hydrogène (9) réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrocraquage, pour obtenir un effluent hydrocraqué (10) ;
- [0205] - une étape c) de séparation (11) de l'effluent hydrocraqué (10) réalisée optionnellement en présence d'une solution aqueuse de lavage (12) et permettant d'obtenir au moins un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène (13), au moins un effluent liquide (14) et optionnellement un effluent aqueux (15) contenant des sels dissous.

- [0206] - une étape de fractionnement (16) de l'effluent liquide (14) permettant d'obtenir au moins une coupe naphta (17), une coupe kérosène (18), une coupe diesel (19) et une coupe liquide lourde non convertie ayant un point d'ébullition supérieur à 370°C (20).
- [0207] Optionnellement la coupe liquide lourde non convertie ayant un point d'ébullition supérieure à 370°C (20) peut être recyclée dans l'étape a) d'hydrotraitement et/ou dans l'étape b) d'hydrocraquage (non représenté).
- [0208] Optionnellement la coupe liquide lourde non convertie ayant un point d'ébullition supérieure à 370°C (20) peut être envoyée dans une deuxième étape d'hydrocraquage (21) qui est réalisée dans au moins un réacteur en lit fixe comportant au moins un catalyseur d'hydrocraquage et est alimentée en hydrogène (22). Le deuxième effluent hydrocraqué (23) est envoyé dans l'étape c) de séparation (11).
- [0209] Seules les principales étapes, avec les flux principaux, sont représentées sur la [Fig.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.

Exemples

- [0210] Les exemples ci-dessous visent à montrer certaines performances du procédé selon l'invention.
- [0211] Dans ces exemples, on illustre la possibilité de co-traitement d'une huile de pyrolyse de pneus dans un procédé de production de distillats moyens et de naphta comprenant une étape d'hydrotraitement et une étape d'hydrocraquage. On montre aussi la capacité des catalyseurs présents dans les étapes d'hydrotraitement et hydrocraquage de capter les impuretés présentes dans l'huile de pyrolyse et ainsi obtenir des produits répondant aux spécifications.
- [0212] L'exemple 1 est un exemple comparatif illustrant les performances d'un procédé comportant une étape d'hydrotraitement et une étape d'hydrocraquage pour une charge de référence (distillat sous-vide) sans huile de pyrolyse de pneus.
- [0213] L'exemple 2 illustre les performances d'un procédé selon l'invention comportant une étape d'hydrotraitement et une étape d'hydrocraquage avec une charge comportant une fraction d'huile de pyrolyse de pneus et une fraction de la charge de référence (distillat sous-vide) utilisée dans l'exemple 1. Le mélange a été mis en œuvre lors d'une pré-étape d'homogénéisation du milieu (étape optionnelle).
- [0214] Charge :

- [0215] La fraction (I) de la charge est un distillat sous vide dit straight-run (VGO-SR) provenant directement de la distillation d'un brut de pétrole. La fraction huile de pyrolyse de pneus (II) de la charge est une huile de pyrolyse issue d'un mélange de pneus et contenant un niveau d'impuretés important.
- [0216] Les principales caractéristiques de ces deux fractions de la charge sont présentées dans le Tableau 1 ci-après.
- [0217] Les méthodes d'analyses et/ou normes utilisées pour déterminer les caractéristiques des différents flux, en particulier la charge à traiter et des effluents produits, sont connues de l'Homme du métier. Elles sont en particulier listées ci-dessous à titre informatif. D'autres méthodes réputées équivalentes peuvent aussi être utilisées, notamment des méthodes équivalentes IP, EN ou ISO.
- [0218] [Tableaux1]

Charge	-	Fraction I : VGO-SR	Fraction II : Huile de pyrolyse de pneus	Méthode
Densité à 15°C	-	0,9304	0,9765	ASTM D4052
Carbone Conradson	% poids	0,25	6,06	ASTM D482
Silicium	ppm poids	<1	15,1	ASTM D5185
Chlore	ppm poids	1,2	33,5	ASTM D7536
Azote	ppm poids	1680	7167	ASTM D4629
Soufre	% poids	1,84	0,89	ASTM 5453
Oxygène	% poids	0,2	1,1	ASTM 5622
Carbon biologique	% poids	0	49	ASTM D6866
UV-Aromatiques totaux	% poids	49,3	82,9	ASTM 8071
Teneur en 150°C-	% poids	0	11,6	ASTM 7169
Teneur 150-250°C	% poids	0	20,8	
Teneur 250-370°C	% poids	0	28,1	
Teneur en 370°C+	% poids	100	39,5	

- [0219] Conditions opératoires :
- [0220] La charge est injectée dans une étape de préchauffe puis dans un premier réacteur d'hydrotraitement dont les conditions opératoires sont synthétisées dans le tableau 2 ci-dessous.

[0221] [Tableaux2]

Exemple		Exemple 1 (100% VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10% d'huile pyrolyse pneus)
Charge		Fraction I (100 % vol)	Fraction I (90 % vol) + Fraction II (10 % vol)
Durée homogénéisation	min	NC*	15
Carbone biologique	% poids	0	5,1
Température préchauffe	°C	70	70
Catalyseur hydrotraitement	-	NiMo sur alumine	
Température hydrotraitement	°C	381	383
Pression hydrotraitement	MPa	14	14
VVH Hydrotraitement	h ⁻¹	1,5	1,5

[0222] (*) NC : Non Concerné

[0223] La charge est hydrotraitée avec un catalyseur d'hydrotraitement NiMo sur alumine, dans des conditions opératoires permettant d'obtenir une teneur en azote de 16 ppm dans la charge hydrotraitée, c'est-à-dire, en entrée des lits catalytiques d'hydrocraquage.

[0224] La totalité de l'effluent hydrotraité provenant de la section d'hydrotraitement est ensuite directement envoyée vers la section d'hydrocraquage sans étape de séparation intermédiaire. Les températures des catalyseurs d'hydrocraquage sont pilotées pour atteindre une conversion totale de la coupe 370°C+ de 69% poids.

[0225] Les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage sont synthétisées dans le Tableau 3 ci-dessous.

[0226] [Tableaux3]

Exemple		Exemple 1 (100% VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10% d'huile pyrolyse pneus)
Charge		Fraction I (100 % vol)	Fraction I (90 % vol) + Fraction II (10 % vol)
Durée homogénéisation	min	NC*	15
Température préchauffe	°C	70	70
Catalyseur hydrocraquage		NiMo sur zéolithe	
Température hydrocraquage	°C	382	392
Pression hydrocraquage	MPa	14	14
VVH Hydrocraquage	h ⁻¹	1,88	

[0227] (*) NC : Non Concerné

[0228] Résultats et performances globales :

[0229] Les rendements obtenus à l'issue de l'enchaînement des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage, exprimés en pourcentage massique par rapport à la charge fraîche, sont présentés dans le tableau 4.

[0230] [Tableaux4]

		Exemple 1 (100 % VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10 % d'huile pyrolyse pneus)
Rendement gaz	% poids	5,3	5,2
Rendement C5-150°C (naphta)	% poids	21,7	21,9
Rendement 150-250°C (kérosène)	% poids	24,9	25,9
Rendement 250-370°C (diesel)	% poids	19,8	20,9
Rendement 370°C+	% poids	31,1	29,2
Consommation H ₂	% poids	2,8	3,1
Conversion de la coupe 370°C+	%	69%	69%

[0231] A iso-conversion de 69%, la charge constituée d'un mélange 90% volume VGO + 10% volume huile de pyrolyse de pneus conduit à un gain de rendement de 1% poids sur la coupe kérosène et 1,1% poids sur la coupe diesel par rapport au test avec 100% volume de VGO. Un gain plus faible est également obtenu sur la coupe naphta (+0.2%

poids).

[0232] Grace à la présence des composés d'origines biologiques dans l'huile de pyrolyse de pneus, le co-traitement d'un mélange de 90% volume VGO avec 10% volume huile de pyrolyse de pneus permet d'incorporer une partie des composés biologiques dans les produits (Table 5).

[0233] [Tableaux5]

Expérience		Exemple 1 (100 % VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10 % d'huile pyrolyse pneus)
Teneur en carbone bio dans naphta C5-150°C	% poids	0	11,4
Teneur en carbone bio dans kérosène 150-250°C	% poids	0	8,4
Teneur en carbone bio dans diesel 250-370°C	% poids	0	5,0

[0234] Les propriétés de la coupe naphta (C5-150°C) sont détaillées dans le tableau 6.

[0235] [Tableaux6]

Expérience		Exemple 1 (référence 100 % VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10 % d'huile pyrolyse pneus)
Paraffines (P)	% poids	49,9	49,2
Naphtènes (N)	% poids	46,6	46,4
Aromatiques (A)	% poids	3,5	4,4
Oléfines (O)	% poids	0	0
N+2A	% poids	53,6	55,2
RON	-	67,6	69,8

[0236] Les propriétés du naphta obtenu à partir du mélange 90% volume VGO + 10% volume huile de pyrolyse de pneus sont meilleures avec un indice N+2A (teneur en naphtènes + 2 fois teneur en aromatiques en % poids) de 55,2 contre 53,6 pour le naphta obtenu à partir d'une charge 100% VGO, cela étant lié principalement à une teneur en aromatiques plus élevée de 4,4% poids contre 3,5% poids. Cette coupe pourra être envoyée dans l'unité de reformage catalytique pour transformer les constituants naphténiques (à bas indice d'octane) en constituants aromatiques à haut indice d'octane pour être additionnée au mélange des essences ou pour approvisionner

la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques.

[0237] Les propriétés de la coupe naphta lourd (80-150°C) sont détaillées dans le tableau 7.

[0238] [Tableaux7]

Expérience		Exemple 1 (100 % VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10 % d'huile pyrolyse pneus)
Paraffines (P)	% poids	35,9	33,2
Naphtènes (N)	% poids	59,2	60,0
Aromatiques (A)	% poids	4,9	6,8
Oléfines (O)	% poids	0	0
N+2A	% poids	69,0	73,6
RON	-	61,7	64,5

[0239] La coupe naphta lourd (80-150°C) présente un indice N+2A encore plus élevé, atteignant une valeur de 73,6 pour la charge constituée du mélange 90% volume VGO + 10% volume huile de pyrolyse de pneus contre 69,0 pour la charge constituée à 100% volume de VGO. Cette fraction du naphta plus lourd et plus riche en molécules naph-téniques constitue une très bonne charge pour l'unité de reformage catalytique.

[0240] Les propriétés de la coupe kérosène (150 - 250°C) sont détaillées dans le tableau 8.

[0241] [Tableaux8]

Expérience		Exemple 1 (référence 100 % VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10 % d'huile pyrolyse pneus)	Spécification jet A1	Méthode
Densité	-	0,8211	0,827	0,775 à 0,840	ASTM D4052
Teneur en soufre	ppm poids	4	2,7	3000	ASTM D 5453
Point de congélation	°C	<-80°C	<-80°C	-47 (max)	ASTM D 2386
Point de fumée	mm	23	21,5	18 (min)	ASTM D 1322
Aromatiques totaux (UV)	% vol	12,7	15,7	25 (max)	ASTM D 1319
Naphtalène	% vol	0	0	3 (max) naphtalène	ASTM D 1840

[0242] Le kérosène produit à partir de la charge constituée du mélange 90% volume VGO + 10% volume huile de pyrolyse de pneus respecte les spécifications du JET A1 en termes de densité, teneur en soufre, teneur en aromatiques et naphthalènes et propriétés telles que le point de congélation et le point de fumée.

[0243] Les propriétés de la coupe diesel (250 - 370°C) sont détaillées dans le tableau 9.

[0244] [Tableaux9]

Expérience		Exemple 1 (100 % VGO-SR)	Exemple 2 (VGO + 10 % d'huile pyrolyse pneus)	Spécification diesel Europe	Méthode
Densité	-	0,831	0,835	0,820 à 0,845	NF EN ISO 3675
Teneur en soufre	ppm poids	4	2,5	10 (max)	NF EN ISO 20846
Indice de cétane	-	55,3	52,9	51 (min)	NF EN ISO 5165
Point de trouble	°C	-22	-22	Du 1/10 au 31/03 : max -15°C Du 1/04 au 30/09 max +15°C	NF EN ISO 3015
Température limite de filtrabilité	°C	-19	-20	Du 1/10 au 31/03 : max -15°C Du 1/04 au 30/09 max 0°C	NF EN ISO 116

[0245] Le diesel produit avec la charge constituée du mélange 90% volume VGO + 10% volume huile de pyrolyse de pneus respecte les spécifications en termes de teneur en soufre, densité, indice de cétane, point de trouble et température de filtrabilité.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de production de distillats moyens et de naphta à partir d'une charge comportant une fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile dont au moins 50% poids des composés présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300°C et un point d'ébullition final inférieur à 700°C, et une fraction d'huile de pyrolyse de plastique et/ou de pneus et/ou de combustibles solides de récupération ayant une teneur en composés aromatiques supérieure à 30% poids par rapport au poids de l'huile de pyrolyse, ladite fraction d'huile de pyrolyse constituant moins de 50% poids de ladite charge, ledit procédé comprenant :

a) une étape d'hydrotraitement mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrotraitement, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrotraitement, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant alimentée au moins par ladite charge et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrotraitement étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 6,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un effluent d'hydrotraité ;

b) une étape d'hydrocraquage mise en œuvre dans une section réactionnelle d'hydrocraquage, mettant en œuvre au moins un réacteur à lit fixe ayant n lits catalytiques, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, comprenant chacun au moins un catalyseur d'hydrocraquage, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie dudit effluent hydrotraité issu de l'étape a) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique horaire entre 0,1 et 12,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un effluent hydrocraqué ;

c) une étape de séparation, alimentée par au moins une partie de l'effluent hydrocraqué issu de l'étape b), dans une section de séparation, pour produire au moins un effluent gazeux comprenant de l'hydrogène,

au moins un effluent liquide ;

d) une étape de fractionnement, alimentée par au moins une partie de l'effluent liquide issu de l'étape c), dans une section de fractionnement, pour produire au moins une coupe naphta, au moins une coupe distillats moyens et au moins une coupe liquide lourde non convertie.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fraction d'huile de pyrolyse constitue entre 1% et 45% poids de ladite charge.

[Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge est constituée de ladite fraction d'huile de pyrolyse et de ladite fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile, ladite fraction d'huile de pyrolyse constituant entre 1% et 45% poids de ladite charge et la fraction lourde d'hydrocarbures constituant entre 55% et 99% poids de ladite charge.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction d'huile de pyrolyse une teneur en paraffines inférieure à 30 % poids.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile est choisie parmi un distillat sous vide issu de la distillation directe du brut ou issu des procédés d'hydrotraitement, d'hydroconversion ou d'hydrocraquage de résidus atmosphériques ou sous vide opérant en lit fixe, lit mobile, lit bouillonnant ou lit entraîné ; ou une fraction issue d'unités de conversion tels que qu'un procédé de craquage catalytique en lit fluide ; ou une fraction issue d'un procédé de cokéfaction ; ou une fraction issue d'un procédé de viscoréduction ; ou une fraction issue d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ; ou une fraction issue du déparaffinage au solvant des bases d'huile lubrifiante ; ou encore être une huile désasphaltée provenant du désasphaltage au solvant de résidus ; ou encore tout mélange des charges précédemment citées.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, dans lequel la fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile est un distillat sous vide.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'huile de pyrolyse est choisie parmi une huile de pyrolyse issue du polyéthylène téréphtalate, du polystyrène et/ou du polychlorure de vinyle, et/ou une huile de pyrolyse issue de pneus.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'huile de pyrolyse comprend une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 20-70 % poids.

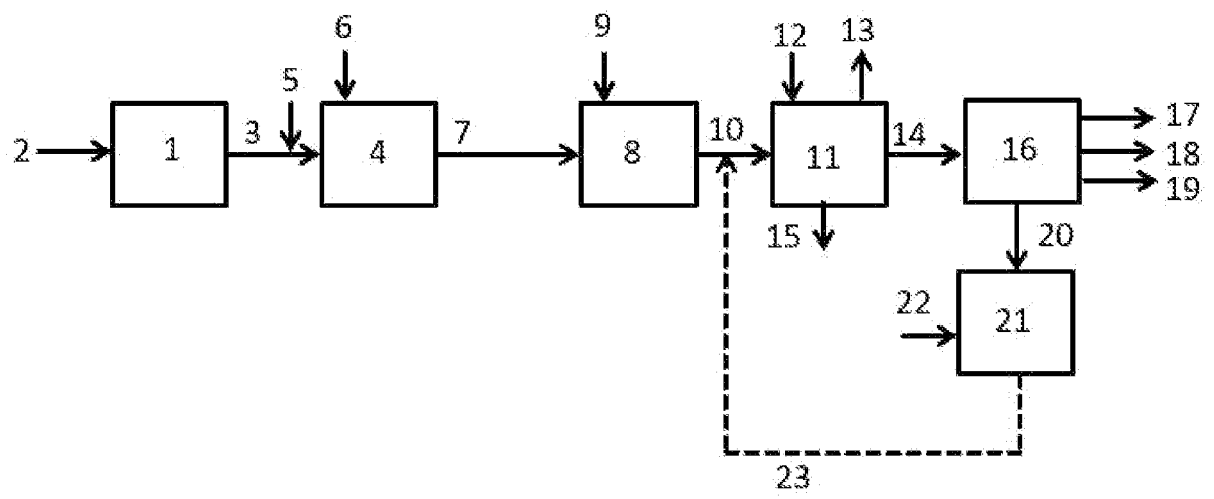
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite charge comprenant ladite fraction lourde d'hydrocarbures d'origine fossile et ladite fraction d'huile de pyrolyse ou l'huile de pyrolyse seule ou encore la charge lourde d'hydrocarbures d'origine fossile seule est/sont soumis à une étape de prétraitement, ladite étape de prétraitement étant mise en œuvre en amont de l'étape a) et comprend une étape d'adsorption et/ou une étape de filtration et/ou une étape de centrifugation et/ou une étape de décantation et/ou une étape de séparation électrostatique et/ou une étape d'un lavage à l'aide d'une solution aqueuse et/ou une étape de stripage gazeux.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un plateau filtrant est intégré à l'entrée de l'étape a) en amont du premier lit catalytique.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, lequel comporte une étape de séparation dans une section de séparation entre l'étape d'hydrotraitement a) et l'étape d'hydrocraquage b) séparant une partie, ou la totalité, de l'effluent hydrotraité, pour produire au moins deux coupes, dont une coupe lourde bouillant majoritairement à une température supérieure ou égale à 370°C.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la section de séparation de l'étape c) et/ou la section de séparation entre l'étape d'hydrotraitement a) et l'étape d'hydrocraquage b) comporte(nt) des moyens de lavage d'au moins une coupe séparée par contact avec une solution aqueuse.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de conversion dans l'étape d'hydrocraquage b) est compris entre 50 et 95 % poids.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel comprend en outre une deuxième 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, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant alimentée par au moins une partie de la coupe lourde non convertie et/ou de la coupe distillats moyens issue(s) de l'étape de fractionnement d) et un flux gazeux comprenant de l'hydrogène, ladite section réactionnelle d'hydrocraquage étant mise en œuvre à une température entre 200 et 450°C, une pression entre 2,0 et 18,0 MPa abs. et une vitesse volumique

horaire entre 0,1 et 12,0 h⁻¹ et à une quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique litre d'hydrogène/litre d'hydrocarbure soit compris entre 100 et 3000 NL/L, pour obtenir un deuxième effluent hydrocraqué.

[Revendication 15] Produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.

[Revendication 16] Produit selon la revendication 15 comprenant une teneur de carbone biologique selon ASTM D6866 comprise entre 3 et 35 % poids.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 919260
FR 2305239

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 3 122 663 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 11 novembre 2022 (2022-11-11)	1-14	C10G 1/00
A	* figure 1 * * alinéas [0057], [0078], [0079], [0080], [0083], [0084], [0118], [0144], [0164], [0182], [0211], [0230] * * revendications 1-15 * -----	15	C10G 47/10 C10G 65/12 C10G 69/10
X	HAVERLY MARTIN R ET AL: "Biobased carbon content quantification through AMS radiocarbon analysis of liquid fuels", FUEL, IPC SIENCE AND TECHNOLOGY PRESS , GUILDFORD, GB, vol. 237, 18 octobre 2018 (2018-10-18), pages 1108-1111, XP085520521, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2018.10.081	15,16	
A	* tableau 2 * -----	1-14	
A	FR 3 084 371 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 31 janvier 2020 (2020-01-31) * revendication 1 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G C10H C10B

Date d'achèvement de la recherche	Examineur
10 décembre 2023	Ruiz Martínez, C

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 2305239 FA 919260**

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 **10-12-2023**
 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 3122663	A1	11-11-2022	AU	2022270874 A1		19-10-2023
			CA	3214367 A1		10-11-2022
			FR	3122663 A1		11-11-2022
			WO	2022233687 A1		10-11-2022

FR 3084371	A1	31-01-2020	CN	110776954 A		11-02-2020
			FR	3084371 A1		31-01-2020
