

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.07.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : TotalEnergies OneTech Société par
actions simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : COUSTHAM Thomas, COULOM-
BEAU-LEROY Hélène, ADAM Cindy, LE LANNIC
Katell, VERMEIREN Walter et HAUCHECORNE Guil-
laume.

73 Titulaire(s) : TotalEnergies OneTech Société par
actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : FEDIT-LORIOT.

54 PROCÉDE DE PURIFICATION D'UNE COMPOSITION D'HUILE DE LIQUEFACTION DE PLASTIQUE EN
RÉGIME TURBULENT ET UTILISATION.

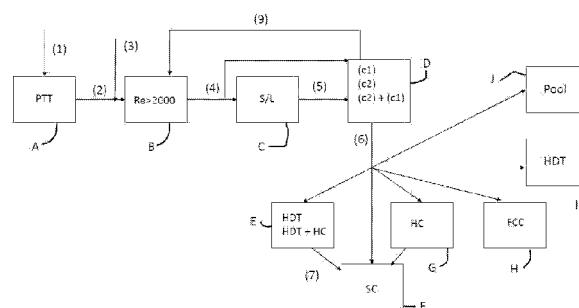
57 Procédé de purification d'une composition compren-
nant une huile de liquéfaction de plastique, comprenant:

a) fournir une composition comprenant une huile de li-
quéfaction de plastique contenant au moins 20 ppm en
masse d'hétéroatomes,

b) une mise en contact de ladite composition avec un mi-
lieu aqueux à pH supérieur à 7, la mise en contact étant réa-
lisée en régime turbulent présentant un nombre de
Reynolds supérieur à 2000 et à une température inférieure
ou égale à 250°C pour obtenir un effluent contenant la com-
position modifiée,

c) soumettre l'effluent de l'étape (b) à (c1) un lavage en
présence d'eau ou d'un solvant non miscible avec la compo-
sition modifiée, (c2) une séparation, ou à la succession des
étapes (c2) et (c1), et obtenir une composition purifiée pré-
sentant une teneur réduite en hétéroatomes, et une phase
contenant le composé basique contenant le composé ba-
sique et des hétéroatomes initialement contenus dans la
composition modifiée.

Figure d'abrégé : Fig. 1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE PURIFICATION D'UNE COMPOSITION D'HUILE DE LIQUEFACTION DE PLASTIQUE EN REGIME TURBULENT ET UTILISATION

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de purification en régime turbulent d'une composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique et son utilisation sub-séquente dans des procédés de raffinage et de pétrochimie. Le procédé selon l'invention permet en particulier de diminuer la concentration en hétéroatomes des charges provenant de déchets plastiques, notamment en vue de leur utilisation dans un procédé de vapocraquage.

Etat de la technique

[0002] Les déchets plastiques sont le plus souvent dirigés vers les décharges ou incinérés, et une plus petite partie est dirigée vers le recyclage. Il existe cependant un besoin important, encouragé par les réglementations, de limiter les déchets plastiques dans les décharges. D'autre part, l'élimination des déchets plastiques dans les décharges devient de plus en plus difficile. Il est donc nécessaire de recycler les déchets plastiques.

[0003] Une voie possible pour recycler le plastique est la liquéfaction du plastique par pyrolyse ou liquéfaction hydrothermale. Cependant, l'huile plastique obtenue contient généralement de grandes quantités de diènes et d'hétéroatomes, dont des métaux. Ces nombreux hétéroatomes et métaux sont des contaminants pour les catalyseurs des procédés d'hydrotraitement habituellement mis en œuvre pour recycler les plastiques. En outre, les diènes réagissent facilement en formant des gommages. Les diènes sont également des précurseurs de coke dans un vapocraqueur. Il est donc nécessaire de traiter les huiles de liquéfaction de plastique pour pouvoir les recycler. Il existe de nombreux procédés de traitement permettant de réduire la teneur en hétéroatomes des huiles de liquéfaction de plastique.

[0004] La demande de brevet WO2020/020769 revendique un enchaînement de procédés de purification d'une composition comprenant au moins 20 ppm de chlore. De nombreux déchets liquides recyclables peuvent être traités, dont des huiles de pyrolyse de plastique. L'enchaînement de procédé comprend un traitement thermique de la charge en présence d'un hydroxyde de métal alcalin afin d'obtenir un abattement d'au moins 50% du contenu en chlore par rapport à la charge, suivi d'un hydrotraitement afin d'obtenir un nouvel abattement d'au moins 50% du contenu en chlore.

[0005] La demande de brevet WO2021/105326 revendique un procédé de valorisation de déchets plastiques liquéfiés comprenant une étape de prétraitement des déchets

plastiques liquéfiés par mise en contact avec un milieu aqueux ayant un pH d'au moins 7 à une température de 200°C ou plus, suivi d'une séparation liquide-liquide dans laquelle la phase aqueuse est séparée de la phase organique, pour produire une matière plastique de déchets liquéfiés prétraitée. La solution proposée comprend l'utilisation d'une solution de NaOH dans l'eau. La séparation des phases aqueuse et organique est mise en œuvre par des méthodes physiques (centrifugation) ou chimiques (ajout d'additifs d'aide à la séparation, par exemple des solvants non aqueux, ajout de quantité supplémentaire du milieu aqueux utilisé pour la mise en contact ou d'un milieu aqueux ayant une concentration en substance alcaline différente), ou par gravité.

[0006] La demande de brevet US2014/0109465 revendique un procédé de valorisation d'une charge hydrocarbonée telle qu'un sable bitumineux, un pétrole brut, des effluents hydrocarbonés de raffinerie, des hydrocarbures synthétiques, des huiles de pyrolyse, de huiles renouvelables, etc., en produits hydrocarbonés valorisés ayant une viscosité plus faible, une densité plus faible, une teneur en soufre plus faible et une teneur en minéraux/métaux plus faible. Après avoir été mélangée à de l'eau, la charge est introduite dans un réacteur à haut débit présentant un nombre de Reynolds compris entre 200 et 100000, et soumise à une haute pression (1500 et 6000 psig), et haute température (400 et 700°C) avec un temps de séjour inférieur à 3 minutes pour y être convertie par craquage, isomérisation, cyclisation, reformage, décarboxylation et déshydratation en un produit hydrocarboné à valeur ajoutée. Ce document ne décrit pas de purification des charges traitées.

[0007] La demande de brevet US10071322 revendique un procédé et un système de nettoyage hydrothermique pour l'hydrolyse rapide d'huiles renouvelables et la réduction de contaminants inorganiques et organiques. Le procédé décrit une mise en contact des huiles renouvelables avec un milieu aqueux puis l'introduction de ce mélange dans un réacteur hydrothermal dans lequel le mélange est soumis à des températures élevées entre 300 et 500°C, de fortes pressions entre 34 et 414 bars et des conditions d'écoulement turbulent qui ne provoquent pas la conversion de la charge d'alimentation. L'écoulement turbulent dans le réacteur hydrothermal correspond à un nombre de Reynolds (Re) d'au moins 2000. Le traitement décrit dans ce document nécessite des températures élevées.

[0008] La plupart des traitements de purification existants sont mis en œuvre à des températures relativement élevées. En outre, ces traitements ne présentent pas de moyens pour abaisser la teneur en silicium ou en métaux alcalins/alcalino terreux présents dans une huile de liquéfaction de plastique après prétraitement par une base. Or, il est connu que la présence de métaux alcalins/alcalino terreux peut entraîner la désactivation de catalyseurs utilisés dans les procédés catalytiques de recyclage d'huile de liquéfaction plastique purifiée.

[0009] Il existe donc un besoin pour améliorer les procédés de purification existants.

Résumé de l'invention

[0010] L'invention vise à proposer un procédé de purification d'huile de liquéfaction de plastique permettant de faciliter sa purification, notamment en limitant la température de mise en œuvre tout en maintenant des performances d'abattement élevées, en hétéroatomes, et notamment en silicium, y compris pour l'abattement de la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux résultant du traitement de l'huile de liquéfaction de plastique par un composé basique contenant par exemple un métal alcalin ou alcalino-terreux.

[0011] A cet effet, l'invention concerne un procédé de purification de la concentration en hétéroatomes d'une composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique, comprenant les étapes suivantes :

[0012] a) fournir une composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique contenant au moins 20 ppm en masse d'hétéroatomes,

[0013] b) une mise en contact de ladite composition avec un milieu aqueux à pH supérieur à 7, la mise en contact étant réalisée en régime turbulent présentant un nombre de Reynolds supérieur à 2000 et à une température inférieure ou égale à 250°C pour obtenir un effluent contenant la composition modifiée,

[0014] c) soumettre l'effluent de l'étape (b) à (c1) un lavage en présence d'eau ou d'un solvant non miscible avec la composition purifiée, (c2) une séparation, ou à la succession des étapes (c2) et (c1), et obtenir une composition purifiée présentant une teneur réduite en hétéroatomes, et une phase contenant le composé basique et des hétéroatomes initialement contenus dans la composition modifiée.

[0015] L'étape (b) de la présente invention est un traitement réalisé en régime turbulent, notamment en mode co-courant et en continu, en présence d'un milieu aqueux à pH supérieur à 7, pour permettre l'élimination des impuretés contenant des hétéroatomes, notamment les métaux alcalins, alcalino-terreux, le silicium, le chlore, le brome, le fer, l'aluminium et autres, susceptibles de détériorer le catalyseur d'une étape d'hydrotraitement ultérieure.

[0016] Le traitement en régime turbulent permet :

- de transférer les impuretés présentes dans la composition à traiter vers une phase aqueuse non miscible avec la composition, la phase aqueuse concentrée en impuretés pouvant ensuite être séparée, et/ou
- de favoriser les réactions entre le milieu aqueux basique et la composition contenant des hétéroatomes grâce à un meilleur contact entre l'huile à traiter et la solution aqueuse basique. Les impuretés peuvent ensuite être éliminées par lavage avec un solvant non miscible avec la composition et/ou par sé-

paration d'une phase non miscible avec la composition contenant les impuretés.

- [0017] L'étape (b) selon l'invention peut être mise en œuvre en faisant circuler ladite composition et le milieu aqueux à l'intérieur d'au moins un tube équipé d'au moins un élément interne apte à générer un régime turbulent.
- [0018] Préalablement à l'étape b) ou au cours de l'étape (b), on peut ajouter à un milieu aqueux un composé basique en une quantité suffisante pour que le milieu aqueux ait un pH supérieur à 7.
- [0019] Le composé basique de l'étape (b) peut comprendre un oxyde, un hydroxyde, un bicarbonate, ou un alcoolate d'un cation de métal alcalin ou d'un cation de métal alcalino-terreux, ou un hydroxyde ou un bicarbonate d'un cation d'ammonium quaternaire, seuls ou en mélange.
- [0020] Avantageusement, le composé basique de l'étape (b) peut être choisi parmi LiOH, NaOH, CsOH, Ba(OH)₂, Na₂O, KOH, K₂O, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, NH₄OH, EtONa, MeONa, TEOH, TBuOH, TMAOH, et leurs mélanges.
- [0021] L'étape (c) selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- l'étape (c) est précédée d'une étape de séparation des solides par (i) filtration, (ii) centrifugation, (iii) hydrocyclone, ou (iv) une combinaison de deux ou trois de ces étapes.
 - l'étape c1) est réalisée en présence d'eau à pH neutre ou acide ou en présence d'un solvant organique non miscible avec la composition, de préférence en présence d'eau.
 - l'étape c2) s'effectue par (i) centrifugation, (ii) décantation, (iii) hydrocyclone ou (iv) par la combinaison de deux ou trois de ces étapes.
 - l'étape (c) comprend au moins l'étape de séparation (c2) pour séparer la phase contenant le composé basique et des hétéroatomes, et la composition purifiée, et la phase contenant le composé basique et des hétéroatomes est renvoyée en totalité ou en partie dans l'étape (b).
- [0022] Avantageusement, préalablement au traitement de l'étape (b), ladite composition peut être soumise à (i) une filtration, (ii) un lavage avec de l'eau ou un solvant polaire non miscible avec la composition, (iii) une distillation, (iv) une décantation, ou (v) à la combinaison de deux, trois ou quatre des étapes (i) à (iv).
- [0023] Avantageusement, (d) la composition purifiée de l'étape (c) peut subir une un hydrotraitement catalytique, à savoir un traitement catalytique sous hydrogène, en une ou deux étapes pour fournir une composition purifiée hydrotraitée.
- [0024] L'hydrotraitement de l'étape (d) :
- peut s'effectuer en une seule étape dans laquelle la composition purifiée de

- l'étape (c) est hydrotraitée à une température de 200 à 450°C, de préférence de 200 à 340°C en présence d'hydrogène à une pression absolue de 20 à 140 bars, de préférence de 30 à 100 bars et en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement, ou
- peut s'effectuer en une première étape (d-1) dans laquelle la composition purifiée de l'étape (c) est hydrotraitée, de préférence sélectivement hydrogénée, à une température de 80 à 250°C, de préférence de 130 à 250°C en présence d'hydrogène à une pression absolue comprise de 5 à 60 bars, de préférence de 20 à 45 bars et en présence d'un premier catalyseur d'hydrotraitement, et en une deuxième étape (d-2) dans laquelle l'effluent issu de l'étape (d-1) est hydrotraité à une température de 200 à 450°C, de préférence de 250 à 340°C en présence d'hydrogène à une pression absolue de 20 à 140 bars, de préférence de 30 à 100 bars et en présence d'un deuxième catalyseur d'hydrotraitement.
- [0025] Avantageusement, la composition purifiée et hydrotraitée sortant de l'étape (d) peut en outre être lavée à l'eau pour éliminer les composés inorganiques tels que l'hydrosulfure, le chlorure d'hydrogène, l'ammoniac.
- [0026] Avantageusement, la composition purifiée de l'étape (c) ou la composition purifiée hydrotraitée de l'étape (d) peut être :
- [0027] (f) utilisée telle quelle ou séparée en des flux utilisables pour la préparation de carburants et combustibles tels que GPL, essence, diesel, fuel lourd, kérosène et/ou pour la préparation de lubrifiants et/ou d'huiles de base,
- [0028] et/ou traitée, pure ou diluée, optionnellement séparée en des flux utilisables, dans :
- [0029] (g) un vapocraqueur pour produire des oléfines, et/ou
- [0030] (h) un craqueur catalytique en lit fluidisé, et/ou
- [0031] (i) un hydrocraqueur, puis optionnellement dans un vapocraqueur, et/ou
- [0032] (i) un réacteur d'hydrotraitement, notamment un réacteur d'hydrogénation catalytique.
- [0033] De préférence, la composition purifiée de l'étape (c) ou la composition purifiée hydrotraitée de l'étape (d) peut être soumise, pure ou diluée, optionnellement après séparation en des flux utilisables, à une étape de vapocraquage (e) pour produire des oléfines telles que l'éthylène et le propylène, lesquels peuvent ensuite servir à fabriquer de nouveaux polymères par polymérisation.
- [0034] Avantageusement, le produit issu de l'effluent issu de l'étape (c), notamment de l'étape de lavage (c1), ou l'effluent hydrotraité issu de l'étape (d) peut être purifié par passage sur un adsorbant solide afin de diminuer la teneur en au moins un élément parmi F, Cl, Br, I, O, N, S, Se, Si, P, As, Fe, Ca, Na, K, Mg et Hg et/ou la teneur en eau.

- [0035] Les étapes précédemment décrites du procédé selon l'invention peuvent être mises en œuvre les unes après les autres sans étape intermédiaire hormis les étapes additionnelles optionnelles décrites.
- [0036] L'invention concerne également une installation, notamment adaptée à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant une section optionnelle (A) de pré-traitement, une section (B) de traitement en régime turbulent, une section optionnelle (C) de séparation des solides, une section de séparation (D), une section optionnelle d'hydrotraitement (E) et/ou une section optionnelle de traitement dans un vapo-craqueur (F) et/ou une section optionnelle de traitement dans un hydrocraqueur (G) et/ou une section optionnelle de traitement dans un craqueur catalytique en lit fluidisé (H) et/ou une section optionnelle de traitement dans un réacteur d'hydrotraitement (I) et/ou une section optionnelle de préparation d'un carburant, d'un lubrifiant ou d'huile de base (J), dans laquelle les différentes sections sont reliées fluidiquement pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

Définitions

- [0037] La Vitesse Volumique Horaire (VVH) est définie comme le volume horaire de flux de charge par unité de volume catalytique et est exprimée ici en h^{-1} .
- [0038] Les termes « comprenant » et « comprend » tels qu'utilisés ici sont synonymes avec « incluant », « inclut » ou « contient », « contenant », et sont inclusifs ou sans bornes et n'excluent pas de caractéristiques additionnelles, d'éléments ou d'étapes de méthodes non spécifiés.
- [0039] La spécification d'un domaine numérique sans décimales inclut tous les nombres entiers et, lorsque c'est approprié, des fractions de ces derniers (par exemple, 1 à 5 peut inclure 1, 2, 3, 4 et 5 lorsque référence est faite à un nombre d'éléments, et peut aussi inclure 1,5, 2, 2,75 et 3,80, lorsque référence est faite à, par exemple, une mesure.).
- [0040] La spécification d'une décimale comprend également la décimale elle-même (par exemple, « de 1,0 à 5,0 » inclut 1,0 et 5,0). Toute plage de valeurs numériques récitée ici comprend également toute sous-plage de valeurs numériques mentionnée ci-dessus.
- [0041] Les expressions % en poids et % en masse ont une signification équivalente et se réfèrent à la proportion de la masse d'un produit rapportée à 100g d'une composition le comprenant.
- [0042] Sauf indication contraire, les mesures données en parties par million (ppm) sont exprimées en poids.
- [0043] Par « hétéroatome », on entend tout éléments d'un composé organique différent du carbone et de l'hydrogène.
- [0044] L'expression « solvant polaire » au sens de la présente demande de brevet recouvre toutes les espèces chimiques, seules ou en mélange comportant au moins une liaison covalente carbone-hydrogène, carbone-halogène, carbone-chalcogène ou carbone-

azote et ayant un moment dipolaire non nul. Il est entendu que le terme « solvant polaire » au sens de la présente définition exclut spécifiquement l'eau.

- [0045] Le terme « solvant » inclut les « solvants polaires » précités et les solvants apolaires, qui comprennent par exemple tout type d'hydrocarbure saturé ou insaturé linéaire, ramifié, cyclique et/ou aromatique tel que pentane, cyclohexane, oléfines, toluène ou xylène ou certains autres solvants à moment dipolaire nul ou quasiment nul comme le tétrachlorométhane ou le disulfure de carbone.
- [0046] Le terme « naphta » renvoie à la définition générale utilisée dans l'industrie du pétrole et du gaz. En particulier, il s'agit d'un hydrocarbure provenant de la distillation du pétrole brut et dont le point d'ébullition est compris entre 15 et 250°C, selon la norme ASTM D2887. Le naphta ne contient pratiquement pas d'oléfines car les hydrocarbures proviennent du pétrole brut. Il est généralement considéré qu'un naphta a un nombre de carbone compris entre C5 et C11, bien que le nombre de carbone puisse atteindre dans certains cas C15. Il est également généralement admis que la densité du naphta est comprise entre 0,65 et 0,77 g/mL.
- [0047] Par « huile de liquéfaction », on entend une huile issue d'un procédé de pyrolyse et/ou d'un procédé de liquéfaction hydrothermale d'une charge hydrocarbonée. Cette charge hydrocarbonée peut comprendre des plastiques, de la biomasse et/ou des élastomères, seuls ou en mélange, notamment sous forme de déchets. Une huile de liquéfaction peut être formée d'un mélange de deux ou plusieurs huiles de liquéfaction provenant de la liquéfaction de charges hydrocarbonées différentes.
- [0048] Le procédé de pyrolyse doit être compris comme un procédé de craquage thermique, typiquement réalisé à une température de 300 à 1000°C ou de 400 à 700°C, mis en œuvre en présence ou non de catalyseur et/ou d'un gaz (pyrolyse rapide, pyrolyse flash, pyrolyse catalytique, hydropyrolyse, pyrolyse à la vapeur, ...).
- [0049] Le procédé de liquéfaction hydrothermale (ou HTL pour « Hydrothermal Li-quefaction » en anglais) est un procédé de conversion thermochimique utilisant l'eau en tant que solvant, réactif et catalyseur des réactions de dégradation d'une charge hydrocarbonée, l'eau étant typiquement dans un état sous-critique ou supercritique. Le procédé de liquéfaction hydrothermale est typiquement réalisé à une température de 250 à 500 °C et à des pressions de 10 à 25-40 MPa en présence d'eau.
- [0050] L'expression « huile de liquéfaction de plastique » ou « huile résultant de la liquéfaction de plastique » ou « huile de liquéfaction de déchets plastiques » ou « huile de liquéfaction issue de la liquéfaction de déchets contenant des plastiques » fait référence aux produits liquides hydrocarbonnés obtenus à l'issue d'une pyrolyse ou d'une liquéfaction hydrothermale de polymères thermoplastiques et/ou thermodurcissables, seuls ou en mélange, et généralement sous la forme de déchets, optionnellement en mélange avec au moins une autre charge, notamment sous forme de

déchets, telle que la biomasse, par exemple choisie parmi la biomasse ligno-cellulosique, le papier et le carton, et/ou un élastomère, par exemple du latex éventuellement vulcanisé ou des pneus.

[0051] Le plastique peut être de n'importe quel type, notamment tout type de plastique neuf ou usager, compris dans des déchets ménagers (post consommation) ou industriels. Par plastiques, on entend les matières constituées de polymères et optionnellement de composants auxiliaires tels que plastifiants, charges, colorants, catalyseurs, ignifugeants, stabilisants, ... Par exemple, ces polymères peuvent être du polyéthylène, du polyéthylène halogéné (Cl, F), du polypropylène, du polystyrène, du polybutadiène, du polyisoprène, le poly (téréphthalate d'éthylène) (PET), l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polybutylène, le poly(téréphthalate de butylène) (PBT), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polychlorure de vinylidène, un polyester, un polyamide, un polycarbonate, un polyéther, un polymère époxyde, un polyacétal, un polyimide, un polyesteramide, du silicone etc. De manière générale, on pourra utiliser tout polymère ou mélange de polymères susceptible de produire des hydrocarbures par liquéfaction.

[0052] La biomasse peut être définie comme un produit organique végétal ou animal. La biomasse comprend ainsi (i) la biomasse produite par le surplus des terres agricoles, non utilisées pour l'alimentation humaine ou animale : cultures dédiées, appelées cultures énergétiques ; (ii) la biomasse produite par le déboisement (entretien de forêt) ou le nettoyage de terres agricoles ; (iii) les résidus agricoles issus des cultures de céréales, vignes, vergers, oliviers, fruits et légumes, résidus de l'agroalimentaire,... ; (iv) les résidus forestiers issus de la sylviculture et de la transformation du bois ; (v) les résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières, fientes,...) ; (vi) les déchets organiques des ménages (papiers, cartons, déchets verts,...) ; (vii) les déchets organiques industriels banals (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles,...). L'huile de liquéfaction de plastique traitée par l'invention peut provenir de la liquéfaction de déchets contenant au moins 1% m/m, optionnellement de 1 à 50% m/m, de 2 à 30% m/m ou dans un intervalle défini par deux quelconques de ces limites, d'une ou plusieurs des biomasses, résidus et déchets organiques précités, et le reste étant constitué de déchets plastiques, optionnellement en mélange avec des élastomères, notamment sous forme de déchets.

[0053] Les élastomères sont des polymères linéaires ou ramifiés transformés par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Ils incluent les caoutchoucs naturels ou synthétiques. Ils peuvent faire partie de déchets de type pneu ou de tout autre déchet ménager ou industriel contenant des élastomères, du caoutchouc naturel et/ou synthétique, en mélange ou non avec d'autres composants, tels que plastiques, plastifiants, charges, agent vulcanisant, accélérateurs de vulca-

nisation, additifs, etc. Des exemples de polymères élastomères incluent les copolymères éthylène-propylène, le terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM), le polyisoprène (naturel ou synthétique), le polybutadiène, les copolymères styrène-butadiène, les polymères à base d'isobutène, les copolymères d'isobutylène isoprène, chlorés ou bromés, les copolymères de butadiène acrylonitrile (NBR), et les polychloroprènes (CR), les polyuréthanes, les élastomères de silicone, etc. L'huile de liquéfaction de plastique traitée par l'invention peut provenir de la liquéfaction de déchets contenant au moins 1% m/m, optionnellement de 1 à 50% m/m, de 2 à 30% m/m ou dans un intervalle défini par deux quelconques de ces limites, d'un ou plusieurs élastomères précités, notamment sous forme de déchets, le reste étant constitué de déchets plastiques, optionnellement en mélange avec des biomasses, résidus et déchets organiques.

- [0054] L'expression « MAV » (acronyme de « Maleic Anhydric Value » pour « indice d'anhydride maléique ») fait référence à la méthode UOP326-82 qui est exprimée en mg d'anhydride maléique qui réagissent avec 1 g d'échantillon à mesurer.
- [0055] L'expression « Nombre de brome » correspond à la quantité de brome en grammes ayant réagi sur 100 g d'échantillon et peut être mesuré selon la méthode ASTM D1159-07.
- [0056] L'expression « Indice de brome » est le nombre de milligrammes de brome qui réagissent avec 100 g d'échantillon et peut être mesuré selon les méthodes ASTM D2710 ou ASTM D5776.
- [0057] Les points d'ébullition tels que mentionnés ici sont mesurés à pression atmosphérique, sauf indication contraire. Un point d'ébullition initial est défini comme la valeur de température à partir de laquelle une première bulle de vapeur est formée. Un point d'ébullition final est la plus haute température atteignable lors d'une distillation. A cette température, plus aucune vapeur ne peut être transportée vers un condensateur. La détermination des points initial et final fait appel à des techniques connues du métier et plusieurs méthodes adaptées en fonction du domaine de températures de distillation sont applicables, par exemple NF EN 15199-1 (version 2020) ou ASTM D2887 pour la mesure des points d'ébullition de fractions pétrolières par chromatographie en phase gazeuse, ASTM D7169 pour les hydrocarbures lourds, ASTM D7500, D86 ou D1160 pour les distillats.
- [0058] La concentration en métaux dans les matrices hydrocarbonées peut être déterminée par toute méthode connue. Des méthodes acceptables incluent la fluorescence X (XRF), la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) et la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Les spécialistes en sciences analytiques savent identifier la méthode la plus adaptée à la mesure de chaque métal et de manière générale de chaque hétéro-élément en fonction

de la matrice hydrocarbonée considérée. La teneur en oxygène peut être mesurée suivant la norme : ASTM D5622-17 / D2504-88(2015). La teneur en azote peut être mesurée suivant la norme : ASTM D4629-17. La teneur en soufre peut être mesurée suivant la norme ISO 20846 :2011. La teneur en halogènes, notamment le chlore, le brome, le fluor, peut être mesurée suivant la norme : ASTM D7359-18.

[0059] Par « hydrotraitement » on entend tout procédé au cours duquel des hydrocarbures réagissent avec du dihydrogène, typiquement sous pression, en présence d'un catalyseur ou non. L'hydrotraitement peut ainsi comprendre une ou plusieurs réactions choisies parmi l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN), l'hydrodéoxygénation (HDO), l'hydrodémétallation (HCM), l'hydrocraquage, l'hydroisomérisation et l'hydrogénation (hydrogénation des composés insaturés en composés saturés).

[0060] Par « catalyseur d'hydrotraitement », on entend un catalyseur favorisant l'incorporation d'hydrogène dans les produits. Ce type de catalyseur est typiquement un catalyseur métallique comprenant un ou plusieurs métaux des groupes 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 et 14 du tableau périodique.

[0061] Les caractéristiques particulières, structures, propriétés, modes de réalisation de l'invention peuvent être combinés librement en un ou plusieurs modes de réalisation non spécifiquement décrits ici, comme cela peut être apparent à des spécialistes du traitement des huiles de liquéfaction de plastique mettant en œuvre leurs connaissances générales.

Description détaillée de l'invention

[0062] Description de la composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique

[0063] La composition fournie à l'étape (a) comprend une huile de liquéfaction de plastique.

[0064] Dans un mode de réalisation préféré, la composition peut comprendre uniquement une huile de liquéfaction de plastique.

[0065] Alternativement, la composition peut comprendre au moins 1%_m d'huile de liquéfaction de plastique. Le reste peut alors être composé d'au plus 99% en masse d'un diluant ou solvant tel qu'un hydrocarbure et/ou d'un ou plusieurs des composants listés ci-dessous, de préférence un composant provenant de la biomasse, de déchets de biomasse ou de déchets élastomères.

[0066] Dans un mode de réalisation, la composition peut comprendre au moins 5%_m, de préférence 10%_m, davantage de préférence au moins 25 %_m, de manière encore plus préférée au moins 50 % en masse, plus préférablement 75 % en masse, encore plus préférablement au moins 90 % en masse d'huile de liquéfaction de plastique. La composition peut comprendre au plus 80%_m ou 90%_m ou 95%_m ou 100%_m d'huile de liquéfaction de plastique. La teneur en masse d'huile(s) de liquéfaction de plastique de la

composition peut être comprise dans tout intervalle défini par deux des limites précédemment fixées.

- [0067] La composition peut comprendre en outre un composant provenant de la biomasse, de déchets de biomasse ou de déchets élastomères, tel qu'une huile de tall, une huile alimentaire usagée, une graisse animale, une huile végétale telle qu'une huile de colza, de canola, de ricin, de palme, de soja, une huile extraite d'une algue, une huile extraite d'une fermentation de microorganismes oléagineux tels que des levures oléagineuses, une huile de liquéfaction de biomasse, notamment une huile de liquéfaction de biomasse telle que de *Panicum virgatum* ou une huile de liquéfaction de biomasse lignocellulosique, par exemple une huile de liquéfaction de bois, de papier et/ou de carton, une huile obtenue par liquéfaction de meubles usagés broyés, une huile de liquéfaction d'élastomères par exemple du latex éventuellement vulcanisé ou des pneus, ainsi que leurs mélanges.
- [0068] La composition peut comprendre en outre peut comprendre un composant qui est un diluant miscible avec l'huile de liquéfaction de plastique. Ce diluant a de préférence un indice de diène d'au plus 0,5 g I2/100 g, mesuré selon UOP 326-17, un indice de brome d'au plus 5 g Br2/100 g, mesuré selon ASTM D1159. Le diluant est de préférence choisi parmi un naphta et/ou un solvant paraffinique et/ou un diesel ou un gasoil de distillation directe, contenant au plus 1 % en poids de soufre, de préférence au plus 0,1 % en poids de soufre, et/ou un courant d'hydrocarbures ayant un intervalle d'ébullition entre 50°C et 150°C ou un intervalle d'ébullition entre 150°C et 250°C ou un intervalle d'ébullition entre 200°C et 350°C, ayant de préférence un indice de brome d'au plus 5 gBr2/100g, et/ou un indice de diène d'au plus 0,5 gI2/100g ou toute combinaison de ceux-ci.
- [0069] La composition peut présenter un indice de brome d'au plus 150 g Br2/ 100g, de préférence d'au plus 100 g Br2/ 100g, encore plus préférablement d'au plus 80 g Br2/ 100g, le plus préféré étant d'au plus 50 g Br2/ 100g, tel que mesuré selon la norme ASTM D1159.
- [0070] La composition peut présenter une teneur en hétéroatomes d'au moins 20 ppm.
- [0071] L'étape (a) de fourniture de la composition peut comprendre :
- [0072] (a1) une étape de liquéfaction de déchets contenant des plastiques et l'obtention d'un produit d'hydrocarbures comprenant une phase gazeuse, une phase liquide et une phase solide,
- [0073] (a2) une étape de séparation de la phase liquide dudit produit, ladite phase liquide formant une huile de liquéfaction de plastique,
- [0074] (a3) une étape optionnelle de mélange de l'huile de liquéfaction de plastique avec un diluant ou un solvant.
- [0075] L'étape (a1) de liquéfaction peut comprendre une étape de pyrolyse, typiquement

réalisée à une température de 300 à 1000°C ou de 400 à 700°C, cette pyrolyse étant par exemple une pyrolyse rapide ou une pyrolyse flash ou une pyrolyse catalytique ou une hydropyrolyse.

- [0076] Alternativement ou en combinaison, l'étape (a1) de liquéfaction peut comprendre une étape de liquéfaction hydrothermale, typiquement réalisée à une température de 250 à 500 °C et à des pressions de 10 à 25-40 MPa.
- [0077] Les déchets traités à l'étape (a1) peuvent être des déchets plastiques éventuellement mélangés à de la biomasse, tel que précédemment décrit.
- [0078] L'étape (a2) de séparation permet d'éliminer la phase gazeuse, essentiellement les hydrocarbures en C1-C4 et la phase solide (typiquement du char) pour ne récupérer que la phase organique liquide formant une huile de liquéfaction.
- [0079] Les huiles de liquéfaction de plastique contiennent notamment des paraffines, i-paraffines (iso-paraffines), diènes, alcynes, oléfines, naphthènes et aromatiques. Les huiles de liquéfaction de plastique contiennent également des impuretés contenant des hétéroatomes, telles que des composés organiques chlorés, oxygénés, soufrés, azotés et/ou silylés, des métaux, des sels, des composés du phosphore.
- [0080] La composition de l'huile de liquéfaction de plastique est dépendante de la nature du plastique liquéfié, et optionnellement des éventuels autres déchets liquéfiés avec le plastique, et est essentiellement (notamment à plus de 80% m/m, le plus souvent à plus de 90% m/m) constituée d'hydrocarbures ayant de 1 à 150 atomes de carbone et d'impuretés.
- [0081] Une huile de liquéfaction de plastique comprend typiquement de 5 à 80% m/m de paraffines (y compris les cyclo-paraffines), de 10 à 95% m/m de composés insaturés (comprenant des oléfines, des diènes et des acétylènes), de 5 à 70% m/m d'aromatiques. Ces teneurs peuvent être déterminées par chromatographie en phase gazeuse.
- [0082] Notamment une huile de liquéfaction de plastique peut comprendre un nombre de Brome de 10 à 130 g Br/100g, tel que mesuré selon la norme ASTM D1159, et/ou un indice d'anhydride maléique (UOP326-82) de 1 à 55 mg d'anhydride maléique/1g.
- [0083] Dans un mode de réalisation préféré, ladite huile de liquéfaction de plastique a un point d'ébullition initial d'au moins 15°C, et un point d'ébullition final d'au plus 800°C, de préférence d'au plus 600°C, encore plus préféablement d'au plus 560°C, plus préféablement d'au plus 450°C, encore plus préféablement d'au plus 350°C, de préférence de 250°C (mesuré selon la norme NF EN 15199-1/2).
- [0084] Une huile de liquéfaction de plastique comprend typiquement au moins 20 ppm d'hétéroatomes, voire au moins 30 ppm d'hétéroatomes.
- [0085] Une huile de liquéfaction de plastique peut notamment comprendre une ou plusieurs des teneurs en hétéroatomes suivantes : de 0 à 8% m/m d'oxygène (mesuré selon la

norme ASTM D5622), de 1 à 13000 ppm d'azote (mesuré selon la norme ASTM D4629), de 2 à 10000ppm de soufre (mesuré selon la norme ISO 20846), de 1 à 10000ppm de métaux (mesuré par ICP), de 50 à 6000ppm de chlore (mesuré selon la norme ASTM D7359-18), de 0 à 200ppm de brome (mesuré selon la norme ASTM D7359-18), de 1 à 40ppm de fluor (mesuré selon la norme ASTM D7359-18), 1 à 2000 ppm de silicium (mesuré par XRF).

[0086] Description détaillée de l'étape optionnelle de pré-traitement de la composition

[0087] Entre l'étape (a) et (b), l'invention peut également comprendre une étape de pré-traitement optionnelle, dans laquelle ladite composition est soumise, notamment immédiatement avant l'étape (b) ou (c2), à (i) une filtration, (ii) un lavage avec de l'eau ou un solvant polaire non miscible avec la composition, (iii) une distillation, (iv) une décantation, ou (v) à la combinaison de deux, trois ou quatre des étapes (i) à (iv). Cette étape additionnelle peut permettre d'abattre une partie des impuretés contenues dans la composition telles que l'oxygène, l'azote, le chlore, le soufre ou autres hétéroatomes. Notamment la réduction de la quantité d'oxygène peut permettre d'éviter la formation de solide et/ou de gels lors de l'étape (c1).

[0088] Lors de l'étape additionnelle de lavage (ii), le ratio en volume solvant polaire ou eau/composition peut être de 1/99 à 90/10, de 10/90 à 90/10, de 20/80 à 80/20, de 30/70 à 70/30, de 35/65 à 65/35, de 35/65 à 60/40, ou de 40/60 à 60/40.

[0089] Lorsque l'eau est utilisée pour le lavage (ii), elle peut présenter un pH acide, basique ou neutre. Un pH acide peut être obtenu par addition d'un ou plusieurs acides organiques ou inorganiques. Des exemples d'acides organiques utilisables comprennent l'acide citrique ($C_6H_8O_7$), l'acide formique (CH_2O_2), l'acide acétique (CH_3COOH). Des exemples d'acides inorganiques sont l'acide sulfamique (H_3NSO_3) l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide phosphorique (H_3PO_4). Un pH basique peut être obtenu par addition d'oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, d'hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux (par exemple NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$), de bicarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux et des amines (par exemple triéthylamine, éthylènediamine, ammoniacque)

[0090] Le solvant polaire peut présenter une densité supérieure ou inférieure à la densité de la composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique.

[0091] En particulier, la densité du solvant polaire peut être supérieure ou inférieure de 3 à 50% à celle de la composition.

[0092] Le solvant polaire est un solvant non miscible avec la composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique à purifier.

[0093] A titre d'exemple, on pourra considérer que le solvant polaire (ou qu'un mélange de solvants polaires le cas échéant) est non miscible lorsque son taux de récupération est supérieur ou égal à 0,95. Ce taux de récupération est défini comme le rapport du

volume d'extrait sur le volume de solvant initial, cet extrait étant une phase contenant le solvant, non miscible avec la composition contenant une huile de liquéfaction, récupérée après agitation puis décantation d'un mélange d'une partie par volume de solvant avec vingt-cinq parties par volume de la composition contenant une huile de liquéfaction à purifier, à pression atmosphérique et à une température de 20°C.

[0094] On pourra notamment déterminer ce taux de récupération en suivant la procédure suivante :

- Introduction de 50 mL de composition contenant une huile de liquéfaction dans un ballon à fond plat d'un volume de 100mL, à l'aide d'une pipette de précision de +/-0,5mL,
- Introduire 2 mL de solvant dans le ballon, à l'aide d'une pipette de précision +/-0,1mL,
- Introduire un barreau aimanté, fermer le ballon avec un bouchon en polypropylène,
- Agiter le mélange sur une plaque d'agitation mécanique à une vitesse 500 tours/min pendant 5min,
- A la fin des 5 minutes, arrêter l'agitation, retirer le barreau aimanté à l'aide d'une tige aimantée,
- Transférer le contenu du ballon dans un tube gradué présentant une précision de +/-0,05 mL pour un volume inférieur ou égal à 2mL et une précision de +/-0,1 mL pour un volume supérieur à 2mL. Attendre la démixtion complète par décantation et mesurer le volume des 2 phases à l'aide des graduations. On considère que la démixtion complète est atteinte lorsque les volumes des deux phases ne varient plus.

[0095] Des solvants polaires non miscibles acceptables comprennent (i) des composés soufrés, par exemple le diméthylsulfoxyde, (ii) des composés azotés, par exemple le N,N-diméthylformamide, (iii) des composés halogénés, par exemple le dichlorométhane ou le chloroforme, (iv) l'éthylène glycol, ou encore :

- les éthers de glycol, incluant notamment le polyéthylène glycol de formule chimique $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ de masse molaire moyenne en masse de 90 à 800g/mol, par exemple le diéthylène glycol et le tétraéthylène glycol, le polypropylène glycol de formule chimique $\text{H}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n\text{OH}$ de masse molaire moyenne en masse de 130 à 800g/mol, par exemple le dipropylène glycol et le tétrapropylène glycol,
- les dialkyl formamides, dans lesquels le groupe alkyl peut comprendre de 1 à 8 ou de 1 à 3 atomes de carbones, notamment le diméthyl formamide (DMF),
- les dialkyl sulfoxydes, dans lesquels le groupe alkyl peut comprendre de 1 à 8 ou de 1 à 3 atomes de carbones, notamment le diméthylsulfoxyde (DMSO) et

le sulfolane

- les composés comprenant un cycle furane,
- les esters de carbonate cycliques, comprenant notamment de 3 à 8 ou de 3 à 4 atomes de carbones, notamment le carbonate de propylène et le carbonate d'éthylène.

[0096] Un ou plusieurs des solvants précités peut être utilisé. Toutefois, avantageusement, un seul des solvants précités peut être utilisé pourvu qu'il soit non miscible avec la composition contenant une huile de liquéfaction à purifier.

[0097] De préférence, le solvant polaire peut être l'éthylène glycol ou un éther de glycol, en particulier le polyéthylène glycol de formule chimique $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ de masse molaire moyenne en masse de 90 à 800g/mol ou le polypropylène glycol de formule chimique $\text{H}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n\text{OH}$ de masse molaire moyenne en masse de 130 à 800g/mol, ou un composé comprenant un cycle furane, ou un ester de carbonate cyclique, en particulier le carbonate de propylène ou d'éthylène, seuls ou en mélange, de préférence seuls.

[0098] Dans un mode de réalisation préféré, le solvant polaire est choisi parmi le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, l'éthylène glycol et le polyéthylène glycol de formule chimique $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ de masse molaire moyenne en masse de 90 à 800g/mol, seuls ou en mélange, de préférence seuls.

[0099] Description du composé basique utilisé lors de l'étape (b)

[0100] L'étape (b) est mise en œuvre en présence d'un milieu aqueux à pH supérieur à 7, par exemple de 7,1 jusqu'à un pH allant à la saturation du composé dans l'eau, de préférence de 8 à 14, davantage de préférence de 9 à 14, ou dans tout intervalle défini par deux de ces limites.

[0101] Ce milieu aqueux basique est typiquement obtenu par ajout d'un composé basique à de l'eau, de préférence un composé basique nucléophile.

[0102] Avantageusement, la quantité de composé basique utilisée est de 0,1 à 50%*m*, de préférence d'au moins 1%*m*, davantage de préférence d'au moins 3%*m*, de manière encore plus préférée d'au moins 5%*m* voire au moins 10%*m* par rapport à la masse totale de la composition traitée (composition fournie par l'étape (a)). Par exemple, la quantité de composé basique utilisée peut être de 0,1 à 15% en masse, davantage de préférence avec 1 à 15% en masse, de manière encore préférée de 1 à 10% en masse, notamment de 1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition traitée (composition fournie par l'étape (a)).

[0103] Le composé basique en solution peut être ajouté à la composition fournie à l'étape (a) soit avant l'étape (b) ou au cours de l'étape (b). Cette addition du composé basique à la composition peut éventuellement être suivie d'une étape de mélange avant la mise en œuvre de l'étape (b).

- [0104] Le composé basique est ainsi ajouté à la composition sous forme solubilisée dans un milieu aqueux, de préférence dans l'eau.
- [0105] Dans un mode de réalisation, le composé basique peut comprendre un oxyde, un hydroxyde, un bicarbonate, ou un alcoolate d'un cation de métal alcalin ou d'un cation de métal alcalino-terreux, ou un hydroxyde ou un bicarbonate d'un cation quaternaire d'ammonium, par exemple d'un cation de tétraméthylammonium (TMA+), de tétraéthylammonium (TEA+), de tétrapropylammonium (TPA+), de tétrabutylammonium (TBA+). De préférence, le composé basique peut comprendre un oxyde ou un hydroxyde précité, seuls ou en mélange.
- [0106] Dans un mode de réalisation préféré, le composé basique peut être choisi parmi LiOH, NaOH, CsOH, Ba(OH)₂, Na₂O, KOH, K₂O, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, NH₄OH, EtONa, MeONa, TEAOH, TBuOH, TMAOH, et leurs mélanges. Un composé basique préféré peut être choisi parmi NaOH, KOH et leurs mélanges, de préférence en solution dans l'eau.
- [0107] Description détaillée de l'étape b) de traitement en régime turbulent
- [0108] Lors de l'étape (b), la composition est traitée dans des conditions efficaces pour générer un régime turbulent, qui renforcent le transfert des impuretés contenues dans la composition vers une phase aqueuse ou une phase organique non miscible avec la composition ou qui modifient les impuretés suffisamment pour permettre leur séparation avec la composition. En particulier, l'étape (b) est mise en œuvre dans des conditions qui ne provoquent pas de conversion de la composition à traiter.
- [0109] Avantagusement, le composé basique ajouté à l'étape (b) est en solution dans l'eau, et la teneur en composé basique de l'eau est de 0,1 à 50% en masse, de préférence de 25% à 50% en masse davantage de préférence de 40 à 50% en masse, de manière encore plus préférée l'eau est saturée en composé basique, notamment l'eau contient une quantité juste suffisante de composé basique pour obtenir une solution saturée.
- [0110] Lors de l'étape (b), le ratio en volume du composé basique en solution dans l'eau / composition, i.e. le ratio en volume du mélange (composé basique + eau)/composition, pourra être de 0,1/99,9 à 80/20, de 1/99 à 80/20, de 1/99 à 70/30, de 1/99 à 65/35, de 1/99 à 60/40, de 1/99 à 50/50, ou encore dans tout intervalle défini par deux quelconques des bornes précitées.
- [0111] Le régime turbulent est obtenu lorsque l'écoulement présente un nombre de Reynolds d'au moins 2000, de préférence d'au moins 3000, davantage de préférence d'au moins 4000, voire d'au moins 10000.
- [0112] Le régime turbulent peut avantagusement être atteint en utilisant au moins un mélangeur statique. C'est-à-dire que la composition et le milieu aqueux sont introduits dans au moins un tube équipé d'au moins un élément interne apte à générer le régime turbulent présentant un nombre de Reynolds d'au moins 2000.

- [0113] Un mélangeur statique est un dispositif de mélange continu de fluides en mode co-courant, il permet de mélanger des fluides sans avoir recours à des pièces en mouvement. Le mélangeur statique s'appuie sur un corps tubulaire pour produire le mélange et les effets de dispersion désirés lorsque le fluide s'écoule à travers les composants fixes du mélangeur. Le fluide est alors divisé, séparé et poussé sur l'élément interne du mélangeur statique provoquant le déplacement radial du fluide vers l'extérieur conduisant à une différence de vitesse entre les molécules du fluide causant le mélange du fluide. En général, le sens de rotation du fluide change dans chaque élément interne, recevant ainsi une inversion rapide de la force d'inertie, qui agite également le fluide. Ces deux principes permettent d'atteindre le régime turbulent dont le nombre de Reynolds est d'au moins 2000. L'élément interne peut être des rubans en hélice, torsadés, perforés avec piques ou encore des ailettes ou enroulements de fil.
- [0114] L'étape (b) peut être mise en œuvre à une température d'au plus 250°C. Dans un mode de réalisation préféré, l'étape (b) peut être mise en œuvre à une température de 80 à 250°C de préférence de 90 à 230°C, ou dans tout intervalle défini par deux quelconques de ces limites. Avantagusement, lors de l'étape (b), la composition fournie à l'étape (a) peut être préchauffée, de préférence en présence du milieu aqueux comprenant le composé basique, à la température de mise en œuvre de l'étape (b) avant d'être soumise au régime turbulent.
- [0115] L'étape b) de traitement en régime turbulent peut notamment s'effectuer pendant une durée de 1 minute à 2 heures, de préférence de 1 minute à 1 heure, davantage de préférence de 1 minute à 20 minutes ou de 1 minute à 16 minutes.
- [0116] Le traitement en régime turbulent de l'étape (b) peut être réalisé à une pression de 1 à 100 bars, de 5 à 80 bars, de préférence de 10 à 60 bars. Il est recommandé que la composition comprenant l'huile de liquéfaction et le composé basique sont essentiellement en phase liquide lors du traitement en régime turbulent.
- [0117] Le traitement en régime turbulent de l'étape (b) peut être réalisé en une, deux ou plusieurs étapes, par exemple par passage de la composition à traiter dans un ou plusieurs mélangeurs statiques, par exemple mis en série et/ou en parallèle, aptes à générer un régime turbulent.
- [0118] Le traitement en régime turbulent de l'étape (b) peut être réalisé dans un échangeur de chaleur du type tubes-calandre dans lequel l'au moins un mélangeur statique se situe dans au moins un tube ou dans le faisceau de tubes disposé à l'intérieur d'une enveloppe dénommée calandre.
- [0119] L'étape (b) peut donc comprendre :
- le pompage de la composition à traiter et du composé basique à travers au moins un mélangeur statique. Alternativement, la composition à traiter et le

composé basique peuvent être pompés séparément et mélangés à l'entrée du mélangeur statique,

- la génération de caractéristiques d'un régime turbulent pour éliminer les impuretés.

[0120] L'étape (b) (comprenant par exemple les étapes de pompage et de génération du régime turbulent) peut être répétée une ou plusieurs fois avant de réaliser l'étape (c), soit par renvoi de la composition sortant du réacteur à l'entrée du mélangeur statique, soit par utilisation de plusieurs mélangeurs statiques en série.

[0121] En variante, l'étape (b) (comprenant par exemple les étapes de pompage et de génération du régime turbulent) et l'étape (c) peuvent être répétées une ou plusieurs fois, par exemple en renvoyant la composition purifiée de l'étape (c) en entrée de l'étape (b) ou par utilisation de plusieurs unités en série aptes à mettre en œuvre les étapes (b) et (c) successivement.

[0122] En sortie de l'étape (b), la composition est ainsi modifiée car les impuretés (les composés contenant des hétéroatomes) ont été modifiées par le traitement de l'étape (b). La composition modifiée obtenue en sortie de l'étape (b) permet d'obtenir ultérieurement une composition purifiée comprenant une teneur en hétéroatomes réduite, tel qu'expliqué ci-après.

[0123] Description détaillée de l'étape additionnelle optionnelle de séparation des solides

[0124] L'étape (c), et notamment une ou plusieurs des étapes (c1) et (c2), peut être précédée ou suivie d'une étape de séparation des solides par (i) filtration, (ii) centrifugation, (iii) hydrocyclone ou (iv) une combinaison de deux ou trois de ces étapes. Cette étape de séparation des solides est particulièrement avantageuse avant l'étape (c2) car elle peut permettre de faciliter la séparation des phases en éliminant tout ou partie des solides présents dans l'effluent issu de l'étape (b).

Description détaillée de l'étape c)

[0125] Lors de l'étape (c), l'effluent de l'étape (b) peut être soumis à (c1) un lavage avec de l'eau ou un solvant non miscible avec la composition modifiée, (c2) une séparation, ou à la succession des étapes (c2) et (c1). Cette étape (c) permet de récupérer une composition purifiée présentant une teneur réduite en hétéroatomes, et une phase contenant le composé basique et des hétéroatomes initialement contenus dans la composition modifiée. Cette étape permet ainsi de séparer les impuretés de la composition.

[0126] Le choix des étapes (c1), (c2) ou (c2) + (c1) pourra notamment être choisi en fonction de l'objectif de purification recherché.

[0127] Lorsque l'étape (c) met en œuvre la séparation (c2), on pourra avantageusement récupérer la phase contenant le composé basique récupérée en sortie de l'étape de séparation (c2) et la renvoyer en totalité ou en partie dans l'étape (b) de traitement par cavitation hydrodynamique. Ceci permet de réduire les quantités de composé basique à

utiliser et de réduire ainsi les coûts liés.

Description détaillée de l'étape (c1) de lavage

- [0128] L'étape de lavage (c1) est réalisée avec de l'eau à pH neutre, basique ou acide ou avec un solvant non miscible avec la composition purifiée. L'étape de lavage (c1) permet de récupérer une phase contenant la composition purifiée et une phase contenant l'eau ou le solvant non miscible utilisé pour le lavage, le composé basique et les impuretés. Dit autrement, en sortie de l'étape de lavage, ces phases sont récupérées séparément, par exemple suite à une séparation liquide/ liquide (centrifugation et/ou décantation et/ou autre) réalisée en fin de l'étape de lavage.
- [0129] Cette étape (c1) permet d'éliminer les impuretés contenant des hétéroatomes présentes dans l'effluent contenant la composition modifiée sortant de l'étape (b) en les solubilisant dans un solvant (l'eau ou un solvant organique).
- [0130] Cette étape de lavage (c1) peut également permettre de séparer le composé basique de la composition purifiée.
- [0131] Le composé basique utilisé lors de l'étape (b) étant solubilisé dans un milieu aqueux, non miscible avec la composition, cette étape de lavage (c1) peut être omise.
- [0132] L'eau utilisée lors de l'étape (c1) peut présenter un pH acide ($\text{pH} < 7$), basique ($\text{pH} > 7$) ou neutre ($\text{pH} = 7$).
- [0133] Dans un mode de réalisation, l'eau utilisée présente un pH acide ou neutre. En particulier, l'eau utilisée ne contient pas de composé basique et notamment ne contient pas de composé basique comprenant un cation de métal alcalin ou alcalino-terreux.
- [0134] Un pH acide peut être obtenu par addition d'un ou plusieurs acides organiques ou inorganiques. Des exemples sont cités en référence au lavage (ii) de l'étape optionnelle de pré-traitement. De préférence, l'eau peut présenter un pH de 0,1 à 6,9.
- [0135] Un pH basique peut être obtenu par addition d'un composé basique, par exemple ceux précités en référence au lavage (ii) de l'étape optionnelle de pré-traitement ou ceux utilisés à l'étape b). De préférence, l'eau peut présenter un pH de 7,1 à 14.
- [0136] Le solvant non miscible peut être tout solvant organique non miscible avec la composition, notamment dans lesquels les impuretés contenant des hétéroatomes sont solubles. Un solvant non miscible utilisable est par exemple un solvant polaire, notamment ceux décrits dans l'étape optionnelle de pré-traitement.
- [0137] L'étape (c1) peut être réalisée à une température de 10°C à 120°C, de préférence de 15°C à 95°C, d'avantage de préférence de 15°C à 80°C, ou encore dans tout intervalle défini par deux quelconques de ces limites, avantageusement sans chauffage externe. L'étape (c1) est typiquement mise en œuvre à la pression atmosphérique ou à une pression proche de la pression à laquelle est mise en œuvre l'étape (b)
- [0138] L'étape (c1) peut être mise en œuvre sur l'effluent directement issu de l'étape (b), sans étape intermédiaire, ou sur l'effluent contenant la composition purifiée sortant de

l'étape (c2). Lorsqu'elle suit l'étape (c2), l'étape (c1) de lavage permet alors d'éliminer tout résidu du composé basique et/ou d'impuretés contenant des hétéroatomes, encore présent dans la composition purifiée sortant de l'étape (c2), ce qui peut permettre d'obtenir une composition purifiée présentant notamment une teneur en métal alcalin ou alcalino-terreux inférieure ou égale à 2ppm (en masse).

- [0139] Lors de l'étape (c1), le ratio en volume solvant ou eau / effluent contenant la composition purifiée peut être de 1/99 à 90/10, de 20/80 à 80/20, de 30/70 à 70/30, de 35/65 à 65/35, de 35/65 à 60/40, de 40/60 à 60/40, ou encore dans tout intervalle défini par deux quelconques des bornes précitées.
- [0140] L'étape (c1) peut comprendre, ou consister en, la mise en contact de l'effluent issu de l'étape (b) ou (c2) avec de l'eau ou un solvant non miscible par tout moyen connu dans l'art antérieur.
- [0141] Par exemple, l'effluent issu de l'étape (b) ou (c2) et le solvant ou l'eau peuvent être introduits dans des cuves, des réacteurs ou des mélangeurs couramment utilisés dans la profession et les deux composants peuvent être mélangés. La mise en contact peut comprendre une agitation vigoureuse des deux composants par un dispositif de mélange. Par exemple, les deux composants peuvent être mélangés ensemble par agitation ou par secouage. Alternativement, la mise en contact peut être réalisée dans une enceinte dans laquelle les deux composants circulent à contre-courant, par exemple dans des colonnes de contact avec un garnissage adéquat afin d'augmenter le contact entre la phase de la composition traitée et l'eau ou un solvant non miscible. Alternativement, la mise en contact peut être réalisée dans un autre mélangeur statique en mode co-courant ou dans une enceinte de cavitation. Cette mise en contact peut se produire plus d'une fois, notamment dans les conditions présentées ci-dessus.
- [0142] L'étape de lavage (c1) peut être mise en œuvre en continu ou en batch.
- [0143] Description détaillée de l'étape (c2) de séparation
- [0144] L'étape de séparation (c2) permet également de séparer la composition purifiée pour obtenir une phase contenant la composition purifiée présentant une teneur réduite en hétéroatomes, et une phase contenant le composé basique et les impuretés. Il s'agit typiquement d'une séparation liquide/liquide. Elle peut avantageusement s'effectuer par (i) centrifugation, (ii) décantation, (iii) hydrocyclone ou (iv) par la combinaison de deux ou deux trois de ces étapes.
- [0145] L'étape (c2) peut être mise en œuvre directement sur l'effluent contenant la composition modifiée de l'étape (b). Dans ce cas, elle permet de séparer la composition purifiée du composé basique. Cette étape (c2) sépare alors une phase contenant la composition purifiée et une phase contenant le milieu aqueux (non miscible avec la composition), le composé basique et les impuretés. Cette phase contenant le composé basique peut alors être renvoyée dans l'étape (b) pour réutiliser le composé basique.

- Ceci permet de réduire la quantité de composé basique totale consommée à l'étape (b).
- [0146] L'étape (c2) peut également être mise en œuvre sur l'effluent contenant la composition purifiée obtenue en sortie de l'étape (c1).
- [0147] Préalablement à l'étape (c2), l'effluent contenant la composition modifiée sortant de l'étape (b) ou l'effluent contenant la composition purifiée sortant de l'étape (c1) peut être traité dans au moins un coalesceur mécanique ou électrostatique afin de casser l'éventuelle émulsion et de concentrer le composé basique dans le solvant ou l'eau.
- [0148] L'étape (c2) peut être réalisée à une température de 10°C à 120°C, de préférence de 15°C à 95°C, d'avantage de préférence de 15°C à 80°C, ou encore dans tout intervalle défini par deux quelconques de ces limites, avantageusement sans chauffage externe. L'étape (c2) est typiquement mise en œuvre à la pression atmosphérique ou à une pression proche de la pression à laquelle est mise en œuvre l'étape (b).
- [0149] Description détaillée de l'étape optionnelle d'hydrotraitement catalytique (d)
- [0150] L'hydrotraitement de l'étape (d) peut s'effectuer en une seule étape ou en deux étapes. Lorsqu'il est réalisé en une seule étape, l'effluent issu de l'étape (c) est hydrotraité à une température de 200 à 450°C, de préférence de 200 à 340°C en présence d'hydrogène à une pression absolue de 20 à 140 bars, de préférence de 30 à 100 bars et en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement, par exemple un catalyseur de type NiMo (0.1-60 % en masse) et/ou CoMo (0.1-60 % en masse) généralement sur un support.
- [0151] Alternativement, l'hydrotraitement de l'étape (d) peut s'effectuer en une première étape (d-1) dans laquelle l'effluent issu de l'étape (c) est hydrotraité, de préférence sélectivement hydrogéné, à une température de 80 à 250°C, de préférence de 130 à 250°C en présence d'hydrogène à une pression absolue comprise de 5 à 60 bars, de préférence de 20 à 45 bars, et en présence d'un premier catalyseur d'hydrotraitement, de préférence un catalyseur d'hydrogénation, par exemple d'un catalyseur d'hydrogénation comprenant Pd (0.1-10 % en poids) et/ou Ni (0.1-60 % en poids) et/ou NiMo (0.1-60 % en poids), et en une deuxième étape (d-2) dans laquelle l'effluent issu de l'étape (d-1) est hydrotraité à une température de 200 à 450°C, de préférence de 250 à 340°C en présence d'hydrogène à une pression absolue de 20 à 140 bars, de préférence de 30 à 100 bars et en présence d'un deuxième catalyseur d'hydrotraitement, par exemple d'un catalyseur de type NiMo (0.1-60 % en poids) et/ou CoMo (0.1-60 % en poids). La première étape peut alors permettre d'hydrogéner des diènes initialement présents dans la composition.
- [0152] Cette étape (d) peut se faire dans un seul réacteur avec plusieurs lits catalytiques mis en série avec éventuellement des appoints d'hydrogène entre les lits ou dans plusieurs réacteurs en série en fonction de l'objectif recherché.
- [0153] Cette étape d'hydrotraitement peut également avoir une fonction de démétallation, de

craquage, de déaromatisation en fonction des caractéristiques du catalyseur et des conditions d'hydrotraitement.

- [0154] De préférence, la composition purifiée obtenue après l'étape (c) est envoyée vers l'étape d'hydrotraitement sans être refroidie et/ou dépressurisée à la température et pression en sortie de l'étape (c). La charge pour l'hydrotraitement, contenant au moins une partie de la composition purifiée peut être avantageusement chauffée par un échangeur de chaleur qui est alimenté par l'effluent de l'hydrotraitement (étant donné que l'hydrotraitement est exothermique, l'effluent de l'hydrotraitement aura une température plus élevée que la charge entrant dans l'hydrotraitement).
- [0155] De préférence, la charge pour l'hydrotraitement, contenant au moins une partie de la composition purifiée, peut être diluée avec une partie de l'effluent de l'hydrotraitement, ayant encore une température plus élevée que la température voulue à l'entrée de l'hydrotraitement. Ce recyclage au moins partiel de l'effluent de l'hydrotraitement permet de diluer les insaturés présents dans la composition purifiée et de préchauffer la charge.
- [0156] De préférence, la partie de l'effluent de l'hydrotraitement qui n'est recyclée mais encore à une température élevée, peut échanger sa chaleur sensible avec la composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique et assurer ainsi la préchauffe de cette composition entrant dans l'étape (b).
- [0157] L'effluent de l'étape (c) ou l'effluent issu de l'étape (d) peut être purifié par passage sur un adsorbant solide afin de diminuer la teneur en au moins un élément parmi F, Cl, Br, I, O, N, S, Se, Si, P, As, Fe, Ca, Na, K, Mg et Hg et/ou la teneur en eau.
- [0158] L'adsorbant peut être opéré en mode régénératif ou non régénératif, à une température inférieure à 400°C, de préférence inférieure à 100°C, plus préférentiellement inférieure à 60°C, choisi parmi : (i) un gel de silice, (ii) une argile, (iii) une argile pilée, (iv) de l'apatite, (v) de l'hydroxyapatite et leurs combinaisons, (vi) une alumine par exemple une alumine obtenue par précipitation de boehmite, une alumine calcinée telle que Ceralox ® de Sasol, (vii) de la boehmite, (viii) de la bayerite, (ix) de l'hydrotalcite, (x) un spinelle tel que Pural ® ou Puralox de Sasol, (xi) une alumine promue, par exemple Selexsorb ® de BASF, une alumine promue acide, une alumine promue par une zéolithe et/ou par un métal tel que Ni, Co, Mo ou une combinaison d'au moins deux d'entre eux, (xii) une argile traitée par un acide telle que Tonsil ® de Clariant, (xiii) un tamis moléculaire sous la forme d'un aluminosilicate contenant un cation alcalin ou alcalino-terreux par exemple les tamis 3A, 4A, 5A, 13X, par exemple commercialisés sous la marque Siliporite ® de Ceca, (xiv) une zéolithe, (xv) un charbon actif, ou la combinaison d'au moins deux adsorbants, l'adsorbant ou les au moins deux adsorbants retenant au moins 20% en poids, de préférence au moins 50% en poids d'au moins un élément parmi F, Cl, Br, I, O, N, S, Se, Si, P, As, Fe, Ca, Na, K, Mg et Hg et/

ou de l'eau.

- [0159] Selon un mode de réalisation préféré, l'adsorbant est régénérable, a une surface spécifique d'au moins 200 m²/g et est opéré dans un réacteur à lit fixe à moins de 100°C avec une VVH de 0,1 à 10 h⁻¹.
- [0160] L'effluent sortant de l'étape (d) d'hydrotraitement, à savoir la composition purifiée et hydrotraitée, optionnellement purifiée par passage sur un adsorbant solide, peut être lavé à l'eau pour éliminer les composés inorganiques tels que l'hydrosulfure, le chlorure d'hydrogène et l'ammoniac avant d'être soumis à des traitements ultérieurs.
- [0161] La composition purifiée sortant de l'étape (c) ou l'effluent sortant de l'étape (d) d'hydrotraitement optionnellement lavé à l'eau, peut être fractionné en des flux utilisables dont les points de coupe sont typiquement choisis en fonction du traitement ultérieur. Ce fractionnement est réalisé selon des plages de température de distillation, par exemple pour séparer des flux de type GPL, essence, diesel, fuel lourd, kérosène, lesquels peuvent ensuite être traités dans un vapocraqueur et/ou dans un craqueur catalytique et/ou dans un hydrocraqueur (puis éventuellement dans un vapocraqueur) et/ou dans un réacteur d'hydrotraitement et/ou utilisés tels quels pour la préparation de carburants, combustibles, lubrifiants ou huiles de base. L'homme du métier sait sélectionner les coupes les plus adaptées aux unités de traitement ultérieures en fonction de l'objectif recherché.
- [0162] La composition purifiée de l'étape (c) ou la composition purifiée et hydrotraitée de l'étape (d) peut également être utilisée diluée, par exemple mélangée à du naphta, du gasoil ou du pétrole brut afin d'obtenir une concentration d'huile de liquéfaction de plastique purifiée allant de 0,01 % en poids à 50 % en poids au maximum ; de préférence de 0,1 % en poids à 25 % en poids, encore plus préférablement de 1 % en poids à 20 % en poids à l'entrée du traitement suivant.
- [0163] Description détaillée de l'étape optionnelle de vapocraquage (e)
- [0164] L'étape (e) de vapocraquage peut être mise en œuvre sur la composition purifiée de l'étape (c) avec ou sans dilution avec une charge classique de vapocraquage, ou sur la composition purifiée hydrotraitée de l'étape (d) avec ou sans dilution. Préalablement à cette étape (e), une étape de séparation par distillation peut être mise en œuvre en fonction de la technologie des fours de vapocraquage.
- [0165] Cette étape (e) permet de produire des oléfines telles que l'éthylène et le propylène et des aromatiques. L'éthylène et le propylène peuvent alors avantageusement être convertis respectivement en polyéthylène et en polypropylène dans une section de polymérisation.
- [0166] L'étape (e) de vapocraquage consiste à craquer thermiquement dans un ou plusieurs fours un mélange de la composition purifiée et/ou la composition purifiée et hydrotraitée et de vapeur d'eau à des températures élevées de l'ordre de 650 à 1000°C, de

préférence de 700 à 900°C, typiquement de 750 à 850°C, sous de faibles pressions (1 à 3 bars). La réaction de craquage est réalisée en absence d'oxygène. Le temps de réaction est habituellement très court, de l'ordre quelques centaines de millisecondes. Ces conditions permettent de casser les liaisons carbone-carbone et de produire des hydrocarbures insaturés aux molécules plus petites que la charge introduite dans le(s) réacteur(s). Les effluents sortant du(des) réacteur(s) sont ensuite refroidis rapidement à des températures de 400 à 550°C afin de limiter les réactions secondaires du type polymérisation d'oléfines, diènes et acétylènes. Les effluents refroidis sont enfin fractionnés pour récupérer les oléfines légères en C2-C5, telles que l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isobutène, le *n*-butène et l'isoprène.

- [0167] La composition purifiée de l'étape (c) ou la composition purifiée et hydrotraitée de l'étape (d) peut être envoyée au vapocraqueur sans dilution. La composition purifiée de l'étape (c) ou la composition purifiée et hydrotraitée de l'étape (d) peut également être mélangée à du naphta, du gasoil ou une autre coupe de pétrole brut afin d'obtenir une concentration d'huile de liquéfaction de plastique purifiée allant de 0,01 % en poids à 50 % en poids au maximum ; de préférence de 0,1 % en poids à 25 % en poids, encore plus préférablement de 1 % en poids à 20 % en poids à l'entrée du vapocraqueur. La composition purifiée est ensuite convertie en oléfines, telles que l'éthylène et le propylène, ainsi qu'en aromatiques.
- [0168] Dans un mode de réalisation préféré, la composition purifiée, ou purifiée et hydrotraitée, peut être envoyée au moins partiellement directement dans un vapocraqueur sans autre dilution que la vapeur utilisée pour le vapocraquage, et de préférence comme seul flux envoyé au moins partiellement dans le vapocraqueur, pour produire des oléfines, telles que l'éthylène et le propylène, et des aromatiques.
- [0169] Le vapocraqueur est connu en soi dans l'art. La charge d'alimentation du vapocraqueur, en plus du flux obtenu par le procédé inventif, peut être de l'éthane, du gaz de pétrole liquéfié, du naphta ou des gazoles. Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) est essentiellement constitué de propane et de butanes. Les gazoles ont un intervalle d'ébullition d'environ 200 à 350°C, et sont constitués d'hydrocarbures en C10 à C22, y compris les paraffines essentiellement linéaires et ramifiées, les paraffines cycliques et les aromatiques (y compris les mono-, naphto- et poly-aromatiques).
- [0170] En particulier, les produits de craquage obtenus à la sortie du vapocraqueur peuvent comprendre l'éthylène, le propylène et le benzène, et éventuellement l'hydrogène, le toluène, les xylènes et le 1,3-butadiène.
- [0171] Dans un mode de réalisation préféré, la température de sortie du vapocraqueur peut être comprise entre 800 et 1200°C, de préférence entre 820 et 1100°C, plus préférablement entre 830 et 950°C, plus préférablement entre 840 et 920°C. La température de sortie peut influencer la teneur en produits chimiques de haute valeur dans les

produits de craquage obtenus par le présent procédé.

[0172] Dans un mode de réalisation préféré, le temps de séjour dans le vapocraqueur, à travers la section de rayonnement du réacteur où la température est comprise entre 650 et 1200°C, peut être compris entre 0,005 et 0,5 seconde, de préférence entre 0,01 et 0,4 seconde.

[0173] Dans un mode de réalisation préféré, le vapocraquage est effectué en présence de vapeur d'eau dans un rapport de 0,1 à 1,0 kg de vapeur par kg de charge d'hydrocarbures, de préférence de 0,25 à 0,7 kg de vapeur par kg de charge d'hydrocarbures dans le vapocraqueur, de préférence dans un rapport de 0,35 kg de vapeur par kg de mélange de charges, pour obtenir des produits de craquage tels que définis ci-dessus.

[0174] Dans un mode de réalisation préféré, la pression de sortie du réacteur peut être comprise entre 500 et 1500 mbars, de préférence entre 700 et 1000 mbars, plus préférentiellement peut être d'environ 850 mbars. Le temps de séjour de la charge dans le réacteur et la température doivent être considérés ensemble. Une pression de fonctionnement plus faible permet de faciliter la formation d'oléfines légères et de réduire la formation de coke. La pression la plus basse possible est obtenue (i) en maintenant la pression de sortie du réacteur aussi proche que possible de la pression atmosphérique à l'aspiration du compresseur de gaz de craquage (ii) en réduisant la pression des hydrocarbures par dilution avec de la vapeur (ce qui a une influence substantielle sur le ralentissement de la formation de coke). Le rapport vapeur/matière première peut être maintenu à un niveau suffisant pour limiter la formation de coke.

[0175] Dans la mesure où la composition purifiée et/ou purifiée et hydrotraîtée présente une distribution large en termes de nombre de carbones (ou points d'ébullition) la vaporisation d'une telle charge peut être incomplète à l'entrée des réacteurs à la température où certaines molécules hydrocarbonées commencent à se décomposer, la composition purifiée et/ou purifiée et hydrotraîtée peut alors être préchauffée jusqu'à une température au moins 10°C en-dessous de la température de décomposition, puis soumise à une séparation des vapeurs hydrocarbonées produites et du liquide hydrocarboné résiduel dans un récipient de flash. Dans ce récipient de flash le liquide sort par le bas par gravité et les vapeurs hydrocarbonées par le haut. Optionnellement, le liquide hydrocarboné peut être renvoyé vers l'unité de liquéfaction des plastiques ou vers l'étape optionnelle d'hydrocraquage.

[0176] Description détaillée de l'étape optionnelle d'hydrocraquage

[0177] Préalablement à l'étape (e) de vapocraquage, l'effluent hydrotraîté issu de l'étape (d) peut être soumis à une réaction de craquage afin de réduire la longueur des chaînes carbonées des paraffines présentes dans l'effluent hydrotraîté.

[0178] Typiquement, cette réaction de craquage est une réaction d'hydrocraquage réalisée à

une température de 250 à 480°C, une pression partielle d'hydrogène de 1,5 à 25MPa abs. et une vitesse volumique horaire de 0,1 à 10h⁻¹.

[0179] Un catalyseur d'hydrocraquage utilisable comprend par exemple un support choisi parmi les alumines halogénées, les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes et une fonction hydro-déshydrogénante comprenant au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le chrome, le molybdène et le tungstène, seul ou en mélange, et/ou au moins un métal du groupe VIII choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine.

[0180] Dans un mode de réalisation, l'étape d'hydrocraquage peut être effectuée en ajoutant un lit de catalyseur d'hydrocraquage en aval du dernier lit catalytique de l'hydrotraitement de la section d'hydrotraitement.

Description des figures

[0181] [Fig.1] La [Fig.1] décrit un mode de réalisation possible de l'invention. Dans ce mode de réalisation possible, l'huile de liquéfaction de plastique (1) est d'abord éventuellement prétraitée dans la section de prétraitement (A) pour y être soumise à un prétraitement (PTT) par (i) une filtration, (ii) un lavage avec de l'eau ou un solvant polaire, (iii) une distillation, (iv) une décantation, ou (v) à la combinaison de deux, trois ou quatre des étapes (i) à (iv). L'huile prétraitée (2) est ensuite envoyée à une section (F) de traitement en régime turbulent en présence d'un composé basique solubilisé dans l'eau (3) mettant en œuvre l'étape (b) de l'invention. L'effluent (4) de l'étape (b) peut ensuite être envoyé à une section de séparation solides (C). L'effluent (5) sortant de la section (C) ou l'effluent (4) sortant de la section (B) est ensuite envoyé à une section de séparation (D) mettant en œuvre l'étape (c) de la présente invention. Lorsque cette section met en œuvre l'étape (c2), la phase (9) contenant le composé basique peut être renvoyée dans la section (F) de traitement en régime turbulent. L'effluent (6) sortant de la section (D) peut être envoyé à une ou plusieurs des sections optionnelles suivantes : une section optionnelle d'hydrotraitement (HDT) (E), une section optionnelle de traitement (SC) dans un vapocraqueur (F), une section optionnelle de traitement (HC) dans un hydrocraqueur (G), une section optionnelle de traitement (FCC) dans un craqueur catalytique en lit fluidisé (H), une section optionnelle de traitement (HDT) dans un réacteur d'hydrotraitement (I), une section optionnelle de préparation (POOL) d'un carburant, ou d'un combustible ou d'un lubrifiant ou d'une huile de base (J). La section d'hydrotraitement peut comprendre une ou plusieurs unités d'hydrotraitement et/ou d'hydrogénation sélective. De préférence, l'effluent (7) sortant de la section (E) d'hydrotraitement est ensuite vapocraqué pour obtenir des oléfines qui peuvent être ensuite polymérisées. De préférence, l'effluent (7) sortant de la section (E) d'hydrocraquage est ensuite vapocraqué pour obtenir des

oléfines qui peuvent être ensuite polymérisées.

Exemples

[0182] Les modes de réalisation de la présente invention sont illustrés par les exemples non-limitatifs suivants.

[0183] Exemple 1 : Hydrotraitement en deux étapes et vapocraquage d'une huile de liquéfaction de plastique

[0184] Une huile de liquéfaction de plastique purifiée sortant de l'étape (c) du procédé selon l'invention peut être hydrotraitée en deux étapes selon la procédure suivante :

[0185] L'huile de liquéfaction purifiée et lavée peut être introduite dans une première section d'hydrotraitement (HDT1) essentiellement pour hydrogéner les dioléfines et acétylènes. Cette étape peut comprendre une pluralité de réacteurs en série et/ou parallèle si des réacteurs de garde sont utilisés en amont ou en aval du premier réacteur d'hydrogénation. Ces réacteurs de garde peuvent permettre de réduire la concentration en certaines espèces chimiques indésirables et/ou en éléments tels que le chlore, le silicium et les métaux. Des métaux particulièrement indésirables incluent Na, Ca, Mg, Fe, As et Hg.

[0186] Une seconde section d'hydrotraitement (HDT2) est dédiée à l'hydrogénation des oléfines et à la démétallation (HDM), la désulfuration (HDS), la désazotation (HDN) et la désoxygénation (HDO). Ces deux sections consistent en un ou plusieurs réacteurs opérés en série, ou en parallèle ou les deux. Des réacteurs de garde isolés, en avance-retard (« lead-lag »), en série et/ou en parallèle peuvent être envisagés selon la nature et la quantité du contaminant dans le flux à traiter.

[0187] Dans l'hypothèse où le traitement selon l'invention ne permettrait pas d'obtenir un abattement suffisant en impuretés, des réacteurs de garde pour éliminer le chlore, les métaux et le silicium peuvent être ajoutés. Le silicium peut aussi être piégé sur le lit supérieur d'un réacteur de la section HDT2 ou séparément, en amont.

[0188] Le chlore et le mercure peuvent être séparés par des réacteurs de garde en phase liquide ou gazeuse.

[0189] Comme les réactions d'hydrotraitement dans les sections HDT1 et HDT2 sont exothermiques, une trempe par de l'hydrogène froid ou une dilution avec une charge inerte peuvent être utilisées pour modérer l'accroissement de température et contrôler la réaction. La dilution par une charge inerte pouvant être réalisée en recyclant la fraction liquide sortant des réacteurs.

[0190] Il peut y avoir des trempes intermédiaires entre les lits ou entre les réacteurs HDT1 et HDT2 ou pas de trempe. Dans ce dernier cas, un recyclage d'une partie du flux sortant du HDT1 ou du HDT2 doit être réalisé pour contrôler la température. Un contrôle strict de la température dans HDT1 doit être conduit, afin d'éviter le bouchage du réacteur et la dégradation des conditions d'hydrogénation catalytique.

- [0191] La pression opératoire dans chacun des hydrotraitements HDT1 et HDT2 est de 5-140 bars, de préférence 20-45 bars pour HDT1 et 20-140 bars, de préférence 30-100 bars pour HDT2, typiquement 30-45 bars pour HDT2.
- [0192] Plage de température typique à l'entrée de HDT1 en début de cycle (SOR : start of run) : 150-250°C. Le catalyseur pour HDT 1 comprend habituellement Pd (0,1-10% poids) et/ou Ni (0,1-60% poids) et/ou NiMo (0,1-60% poids).
- [0193] Plage de température typique à l'entrée de HDT2 en début de cycle (SOR : start of run) : 200-340°C. Domaine typique de température de sortie de HDT2 (SOR) : 300-380°C, jusqu'à 450°C. Le catalyseur pour HDT 2 comprend habituellement un NiMo (tout type de catalyseur commercial pour application raffinage ou pétrochimie), potentiellement un CoMo dans les tout derniers lits en fond de réacteur (tout type de catalyseur commercial pour application raffinage ou pétrochimie).
- [0194] Le lit supérieur du HDT2 devrait être opéré de préférence avec un NiMo ayant une capacité hydrogénante ainsi qu'une capacité de piégeage de silicium. Un lit supérieur de ce type peut être considéré comme un piège à métaux ayant aussi une activité HDN et une capacité hydrogénante. Il est possible d'avoir deux lits séparés dans un réacteur HDT2, avec une trempe entre les deux lits ou entre les deux réacteurs, si les deux lits sont dans deux réacteurs distincts, ou pas de trempe du tout. Idéalement, la trempe intermédiaire est effectuée au moyen d'effluent froid d'HDT2 ou par un apport d'hydrogène froid, c'est-à-dire à une température allant généralement de 15 à 30°C, afin de contrôler l'exotherme du HDT2. En fonction des métaux présents dans l'huile de liquéfaction à hydrotraiter, un catalyseur d'hydrodémétallation, par exemple commercial, peut être ajouté sur le lit supérieur de la section HDT2 afin de protéger de la désactivation les lits catalytiques inférieurs.
- [0195] L'huile de liquéfaction hydrotraitee quittant la section HDT2, optionnellement après un lavage à l'eau pour éliminer les composés inorganiques (hydrosulfure, chlorure d'hydrogène, l'ammoniac), peut être utilisée telle quelle ou fractionnée selon des plages de température de distillation, pour alimenter un vapocraqueur, un FCC, un hydrocraqueur, un reformeur catalytique ou un pool de carburants ou combustibles tels que GPL, essence, jet, diesel, fuel ou un pool d'huile de base.
- [0196] Dans un mode de réalisation, l'huile de liquéfaction hydrotraitee est envoyée à un hydrocraqueur. Cet hydrocraquage comprend par exemple la mise en contact de l'effluent hydrotraité avec un catalyseur d'hydrocraquage, en présence de H₂ pour produire un effluent respectant les spécifications d'un vapocraqueur en termes de point d'ébullition final (<370°C).

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de purification d'une composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique, comprenant les étapes suivantes :
- a) fournir une composition comprenant une huile de liquéfaction de plastique contenant au moins 20 ppm en masse d'hétéroatomes,
 - b) une mise en contact de ladite composition avec un milieu aqueux à pH supérieur à 7, la mise en contact étant réalisée en régime turbulent présentant un nombre de Reynolds supérieur à 2000 et à une température inférieure ou égale à 250°C pour obtenir un effluent contenant la composition modifiée,
 - c) soumettre l'effluent de l'étape (b) à (c1) un lavage en présence d'eau ou d'un solvant non miscible avec la composition modifiée, (c2) une séparation, ou à la succession des étapes (c2) et (c1), et obtenir une composition purifiée présentant une teneur réduite en hétéroatomes, et une phase contenant le composé basique et des hétéroatomes initialement contenus dans la composition modifiée.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (b) est mise en œuvre en faisant circuler ladite composition et le milieu aqueux à l'intérieur d'au moins un tube équipé d'au moins un élément interne apte à générer un régime turbulent.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que préalablement à l'étape b) ou au cours de l'étape (b), on ajoute à un milieu aqueux un composé basique en une quantité suffisante pour que le milieu aqueux ait un pH supérieur à 7.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'étape b) est caractérisé en ce que le composé basique comprend un oxyde, un hydroxyde, un bicarbonate, ou un alcoolate d'un cation de métal alcalin ou d'un cation de métal alcalino-terreux ou un hydroxyde ou un bicarbonate d'un cation d'ammonium quaternaire, seuls ou en mélange.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, dans lequel l'étape b) est caractérisée en ce que le composé basique est choisi parmi LiOH, NaOH, CsOH, Ba(OH)₂, Na₂O, KOH, K₂O, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, NH₄OH, EtONa, MeONa, TEAOH, TBuOH, TMAOH, et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape (c) comprend au moins l'étape de séparation (c2) pour séparer la phase contenant le composé basique et des hétéroatomes, et la

composition purifiée, et en ce que la phase contenant le composé basique et des hétéroatomes est renvoyée en totalité ou en partie dans l'étape (b).

- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape (c) est précédée d'une étape de séparation des solides par (i) filtration, (ii) centrifugation, (iii) hydrocyclone ou (iv) une combinaison de deux ou trois de ces étapes.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape c1) est réalisée en présence d'eau à pH neutre ou acide.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape c2) s'effectue par (i) centrifugation, (ii) décantation, (iii) hydrocyclone ou (iv) par la combinaison de deux ou trois de ces étapes.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel, préalablement au traitement de l'étape (b), ladite composition est soumise à (i) une filtration, (ii) un lavage avec de l'eau ou un solvant polaire non miscible avec la composition, (iii) une distillation, (iv) une décantation, ou (v) à la combinaison de deux, trois ou quatre des étapes (i) à (iv).
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel : (d) la composition purifiée de l'étape (c) subit un hydrotraitement catalytique en une ou deux étapes pour fournir une composition purifiée hydrotraitee.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'hydrotraitement de l'étape (d) :
- s'effectue en une seule étape dans laquelle la composition purifiée de l'étape (c) est hydrotraitee à une température de 200 à 450°C, de préférence de 200 à 340°C en présence d'hydrogène à une pression absolue de 20 à 140 bars, de préférence de 30 à 100 bars et en présence d'un catalyseur d'hydrotraitement, ou
 - s'effectue en une première étape (d-1) dans laquelle la composition purifiée de l'étape (c) est hydrotraitee à une température de 80 à 250°C, de préférence de 130 à 250°C en présence d'hydrogène à une pression absolue comprise de 5 à 60 bars, de préférence de 20 à 45 bars et en présence d'un premier catalyseur d'hydrotraitement, et en une deuxième étape (d-2) dans laquelle l'effluent issu de l'étape (d-1) est hydrotraite à une température de 200 à 450°C, de préférence de 250 à 340°C en présence d'hydrogène à une pression absolue de 20 à 140 bars, de préférence de 30 à 100 bars et en présence d'un deuxième catalyseur

d'hydrotraitement.

- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, dans lequel la composition purifiée et hydrotraitee sortant de l'étape (d) est en outre lavée à l'eau pour éliminer les composés inorganiques tels que l'hydrosulfure, le chlorure d'hydrogène, l'ammoniac.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la composition purifiée de l'étape (c) ou la composition purifiée hydrotraitee de l'étape (d) est
- (f) utilisée telle quelle ou séparée en des flux utilisables pour la préparation de carburants et combustibles tels que GPL, essence, diesel, fuel lourd, kérosène et/ou pour la préparation de lubrifiants et/ou d'huiles de base,
 - et/ou traitée, pure ou diluée, optionnellement séparée en des flux utilisables, dans :
 - (g) un vapocraqueur pour produire des oléfines, et/ou
 - (h) un craqueur catalytique en lit fluidisé, et/ou
 - (i) un hydrocraqueur, puis optionnellement dans un vapocraqueur, et/ou
 - (i) un réacteur d'hydrotraitement, notamment un réacteur d'hydrogénation catalytique.
- [Revendication 15] Installation comprenant une section optionnelle (A) de prétraitement, une section (B) de traitement en régime turbulent, une section optionnelle (C) de séparation des solides, une section de séparation (D), une section optionnelle d'hydrotraitement (E) et/ou une section optionnelle de traitement dans un vapocraqueur (F) et/ou une section optionnelle de traitement dans un hydrocraqueur (G) et/ou une section optionnelle de traitement dans un craqueur catalytique en lit fluidisé (H) et/ou une section optionnelle de traitement dans un réacteur d'hydrotraitement (I) et/ou une section optionnelle de préparation d'un carburant ou d'un combustible, d'un lubrifiant ou d'une huile de base (J), dans laquelle les différentes sections sont reliées fluidiquement pour mettre en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

[Fig. 1]

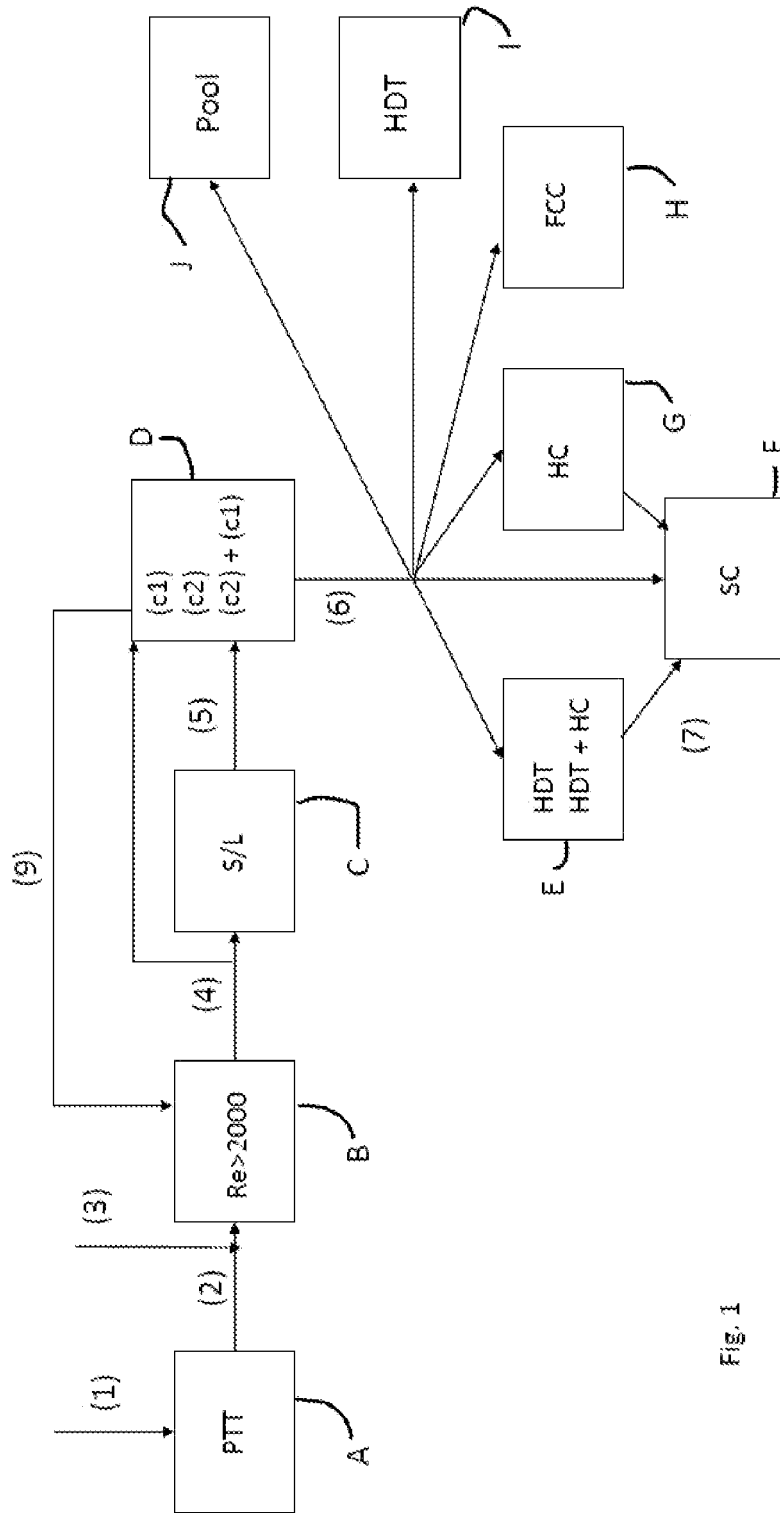


Fig. 1

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909168
FR 2207856

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	US 2014/303421 A1 (BENNETT JAMES MICHAEL [US] ET AL) 9 octobre 2014 (2014-10-09) * alinéas [0001] - [0003], [0010], [0014], [0018], [0019], [0021], [0026] - [0028], [0034] - [0039]; revendications; figures 1-3 * -----	1-15	C10G1/10 C10G21/00 C10G31/00 C10G45/00 C10L1/00 C10M109/00
X	WO 2021/204818 A1 (TOTAL RES & TECHNOLOGY FELUY [BE]) 14 octobre 2021 (2021-10-14) * page 13, ligne 30 - page 14, ligne 8; revendications 1-16; figure 1 * * page 15, ligne 35 - page 17, ligne 15 * -----	1-5, 7-9, 11-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C10G B01D C10B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 février 2023		Bertin, Séverine	
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 2207856 FA 909168**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-02-2023**
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
US 2014303421 A1	09-10-2014	CA 2943855 A1	09-10-2014
		EP 2981593 A1	10-02-2016
		ES 2866625 T3	19-10-2021
		MX 362467 B	18-01-2019
		PL 2981593 T3	27-12-2021
		US 2014303421 A1	09-10-2014
		US 2016208177 A1	21-07-2016
		WO 2014165859 A1	09-10-2014

WO 2021204818 A1	14-10-2021	EP 4133028 A1	15-02-2023
		EP 4133029 A1	15-02-2023
		EP 4133030 A1	15-02-2023
		EP 4133036 A1	15-02-2023
		EP 4133037 A1	15-02-2023
		KR 20230010195 A	18-01-2023
		KR 20230010196 A	18-01-2023
		KR 20230010197 A	18-01-2023
		KR 20230010198 A	18-01-2023
		KR 20230010199 A	18-01-2023
		WO 2021204817 A1	14-10-2021
		WO 2021204818 A1	14-10-2021
		WO 2021204819 A1	14-10-2021
		WO 2021204820 A1	14-10-2021
		WO 2021204821 A1	14-10-2021
