

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.10.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.04.24 Bulletin 24/17.

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 (SAS) — FR.

72 Inventeur(s) : COUSTHAM Thomas, ADAM Cindy,
MINOUX Delphine, COULOMBEAU-LEROY Hélène et
VILBE Anne.

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

74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 Procédé de traitement d'une composition comprenant une huile issue de déchets plastiques.

57 Procédé de traitement d'une composition comprenant
une huile issue de déchets plastiques

La présente invention concerne un procédé de traite-
ment d'une composition comprenant une huile de plastiques
liquéfiés, ladite composition contenant au moins 5 ppm en
masse de silicium et/ou au moins 2 ppm en masse de chlore
tel que mesuré selon la norme ISO20884, ledit procédé de
traitement comprenant :

a) une étape de mise en contact, à chaud, de ladite com-
position avec une base forte ; puis

c) une étape de lavage avec un solvant polaire non mis-
cible avec le produit obtenu, ledit solvant polaire étant choisi
parmi l'eau, un solvant organique polaire et leurs mélanges ;
puis

d) une étape de mélange du produit de l'étape précé-
dente avec un produit pétrolier comprenant au moins une
fraction de distillation de pétrole, le mélange obtenu com-
prenant entre 1% en masse et 98% en masse du produit de
l'étape précédente; puis

e) une étape d'hydrotraitement catalytique, en présence
d'hydrogène, du mélange obtenu à l'étape précédente.

Figure : néant



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement d'une composition comprenant une huile issue de déchets plastiques

- [0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'une composition comprenant une huile de plastiques liquéfiés, notamment produite à partir de déchets plastiques.
- [0002] Le recyclage chimique de la matière plastique, par exemple par pyrolyse, permet la valorisation de ce type de déchets. La matière est thermiquement décomposée pour conduire à une huile d'hydrocarbures contenant différentes impuretés, notamment des composés comprenant des métaux et/ou des hétéroatomes, tels que le silicium, le chlore, l'azote et l'oxygène.
- [0003] Il est avantageux de traiter les huiles issues de déchets plastiques dans le but de les utiliser comme carburant, par exemple pour les moteurs thermiques.
- [0004] A cet effet, les hydrotraitements, ou hydrosolvages, désignent les procédés de traitement catalytique en présence d'hydrogène, de préférence à chaud et/ou sous pression. Les hydrotraitements permettent d'éliminer de nombreuses impuretés telles que les hydrocarbures insaturés, les métaux et des composés comprenant des hétéroatomes. Les hydrotraitements font notamment partie des procédés connus de raffinage de coupes pétrolières pour la fabrication de carburants, comme décrit par exemple dans le document WO2014/096704.
- [0005] Cependant, certaines impuretés présentes dans les huiles issues de déchets plastiques provoquent une désactivation des catalyseurs utilisés lors des hydrotraitements et/ou des problèmes opérationnels comme de l'encrassement et de la corrosion. Parmi ces impuretés on retrouve entre autres le chlore et le silicium, en particulier sous la forme de siloxanes.
- [0006] Afin de raffiner des huiles issues de déchets plastiques par un procédé classique d'hydrotraitement, il est possible de mélanger au préalable ces huiles avec un produit pétrolier de type coupe de distillation pétrolière. Ce type de procédé est connu sous le nom de co-processing.
- [0007] Pour limiter la désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement et les problèmes opérationnels dans les procédés/unités existants, la quantité d'huile mélangée avec un produit pétrolier ne dépasse généralement pas 1% à 2% en masse. Une telle contrainte limite fortement les perspectives de recyclage des huiles issues de déchets plastiques.
- [0008] Les demandes FR 21 04616, FR 21 04617 et FR 21 09395, non encore publiées, au nom de la Demanderesse, décrivent un procédé de purification d'huiles de pyrolyse de plastique préalable à une étape de vapocraquage. Ce procédé de purification permet de

diminuer drastiquement dans ces huiles la teneur en composés comprenant des hétéroatomes et du silicium.

[0009] La présente invention vise à alimenter les huiles ainsi purifiées dans des procédés d'hydrotraitement en mélange avec des produits pétroliers.

[0010] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement du type précité, dans lequel : la composition comprenant une huile de plastiques liquéfiés contient au moins 5 ppm en masse de silicium tel que mesuré selon la norme ISO20884 et/ou au moins 2 ppm en masse de chlore tel que mesuré selon la norme ASTM D7359 ; et le procédé comprend les étapes suivantes :

[0011] a) une étape de mise en contact, à chaud, de la composition avec une base forte ; puis

[0012] c) une étape de lavage avec un solvant polaire non miscible avec le produit obtenu, ledit solvant polaire étant choisi parmi l'eau, un solvant organique polaire et leurs mélanges ; puis

[0013] d) une étape de mélange du produit de l'étape précédente avec un produit pétrolier comprenant au moins une fraction de distillation de pétrole, le mélange obtenu comprenant entre 1% en masse et 98% en masse du produit de l'étape précédente ; puis

[0014] e) une étape d'hydrotraitement catalytique, en présence d'hydrogène, du mélange obtenu à l'étape précédente.

[0015] Dans la présente description, le terme « huile de plastiques liquéfiés » fait référence aux produits liquides obtenus à l'issue d'un traitement de polymères thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères, seuls ou en mélange et généralement sous la forme de déchets. Le traitement est par exemple une pyrolyse ou un traitement HTL (HydroThermal Liquefaction). Le plastique traité est par exemple du polyéthylène, du polypropylène, du polystyrène, un polyester, un polyamide, un polycarbonate ou leurs mélanges.

[0016] La pyrolyse est un procédé de craquage thermique, mis en œuvre en présence ou non de catalyseur.

[0017] La composition de l'huile de plastiques liquéfiés est dépendante de la nature du plastique traité et est formée, typiquement à plus de 80% en masse, d'hydrocarbures ayant de 1 à 150 atomes de carbone. Les huiles de plastiques liquéfiés contiennent notamment des composés de type paraffines, iso-paraffines, diènes, alcynes, oléfines, naphthènes et aromatiques.

[0018] Les huiles de plastiques liquéfiés contiennent également des impuretés telles que des composés organiques chlorés, oxygénés et/ou silylés, des métaux, des sels, des composés du phosphore, du soufre, et de l'azote.

[0019] Selon un mode de réalisation avantageux, la composition comprenant une huile de plastiques liquéfiés comprend au moins 25 % en masse d'huile de plastiques liquéfiés, préférentiellement au moins 50 % en masse huile de plastiques liquéfiés, plus préféren-

tiellement au moins 90 % en masse huile de plastiques liquéfiés. Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend uniquement une huile de plastiques liquéfiés.

[0020] Selon un mode de réalisation avantageux, la composition comprenant une huile de plastiques liquéfiés comprend en outre une huile issue de la biomasse. Ladite huile issue de biomasse est par exemple choisie parmi : une huile de *Panicum virgatum*, une huile de tall (issue de la papeterie), 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 pyrolyse de biomasse telle qu'une biomasse lignocellulosique telle qu'une huile de pyrolyse de bois, de papier et/ou de carton, une huile obtenue par pyrolyse de meubles usagés broyés, une huile de pyrolyse d'élastomères par exemple du latex éventuellement vulcanisé ou des pneus, ainsi que leurs mélanges.

[0021] Dans la présente description, on considère que la composition soumise au procédé de l'invention contient initialement au moins 5 ppm en masse de silicium, tel que mesuré selon la norme ISO20884, et/ou au moins 2 ppm en masse de chlore tel que mesuré selon la norme ASTM D7359. Le silicium est notamment présent dans les huiles de plastiques liquéfiés sous forme de siloxanes, en particulier de siloxanes cycliques de type D3, D4 et/ou D5. Le chlore est notamment présent dans les huiles de plastiques liquéfiés sous forme de chlore inorganique, mais également de chlore organique comme le chloroéthane, le dichloroéthane, le chlorobenzène ou encore le chlorure de vinyle.

[0022] Selon un mode de réalisation avantageux, la base forte de l'étape a) de mise en contact 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. Plus préférentiellement, la base forte est choisie parmi LiOH, NaOH, CsOH, Ba(OH)₂, Na₂O, KOH, K₂O, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, NH₄OH, TMAOH, TEAOH, TBuOH, MeONa, EtONa et leurs mélanges. Encore plus préférentiellement, la base forte est choisie parmi KOH, NaOH et leurs mélanges.

[0023] En variante, la base forte est choisie parmi Na₂O, K₂O, CaO, MgO et leurs mélanges entre elles et/ou avec les bases hydroxydes précédemment citées.

[0024] Un exemple d'estimation d'une quantité minimale de base forte à utiliser à l'étape a) sera décrit ultérieurement.

[0025] Selon un mode de réalisation avantageux, l'étape a) de mise en contact est réalisée à une température d'au moins 85°C, préférentiellement d'au moins 100 °C, plus préférentiellement d'au moins 150 °C, encore plus préférentiellement d'au moins 180 °C.

- [0026] Préférentiellement, l'étape a) de mise en contact est réalisée à une pression comprise entre 1 bar et 50 bars, plus préférentiellement entre 1 bar et 30 bars, encore plus préférentiellement entre 1 bar et 25 bars.
- [0027] La durée de l'étape a) de mise en contact est préférentiellement d'au moins 1 mn, plus préférentiellement comprise entre 5 mn et 2 h, encore plus préférentiellement comprise entre 10 mn et 1 h.
- [0028] Selon un premier mode de réalisation avantageux, l'étape a) de mise en contact est réalisée en présence d'eau. Préférentiellement, l'étape a) est réalisée en présence d'une solution aqueuse concentrée de la base forte, plus préférentiellement en présence d'une solution aqueuse saturée de la base forte.
- [0029] Selon un deuxième mode de réalisation avantageux, l'étape a) de mise en contact est réalisée en présence d'un solvant organique polaire comprenant une fonction alcool et/ou une fonction éther. Préférentiellement, ledit solvant organique polaire est choisi parmi (i) les alcools en C1 à C4, de préférence parmi le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol, le propan-2-ol, le butan-1-ol, le butan-2-ol, le 2-méthylpropan-1-ol l'éthylène glycol, propylène glycol, (ii) les alcools comprenant une fonction éther, de préférence le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol et (iii) les éthers cycliques, de préférence le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le cyclopentylméthyléther, le tétrahydropyrane, le 1,4-dioxane, l'eucalyptol ; et leurs mélanges.
- [0030] Le terme « solvant organique polaire » au sens de la présente description recouvre toutes les espèces chimiques, seules ou en mélange, susceptibles de solvater une composition comprenant une huile de plastiques liquéfiés, et comportant au moins une liaison covalente carbone-hydrogène, carbone-halogène, carbone-chalcogène ou carbone-azote et ayant un moment dipolaire non nul.
- [0031] Selon un troisième mode de réalisation avantageux, la base forte de l'étape a) de mise en contact est sous forme solide, par exemple sous forme de pastilles de soude.
- [0032] Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement comprend, entre les étapes a) et c), une étape b) de séparation de la composition d'avec la base forte.
- [0033] Ladite étape b) de séparation est mise en œuvre par toutes méthodes connues de l'homme de l'art, entre autres centrifugation, décantation, filtration ou par la combinaison de ces méthodes.
- [0034] De manière préférentielle, en cas de mise en œuvre du procédé de traitement dans un réacteur, la base forte récupérée à l'étape b) est recyclée en tête dudit réacteur pour l'étape a).
- [0035] Dans le premier et le deuxième modes de réalisation avantageux décrits ci-dessus pour l'étape a), l'étape b) de séparation permet de séparer une première phase liquide dite huileuse, correspondant au produit issu de l'étape a), et une deuxième phase

liquide contenant l'essentiel de la base forte. Selon le troisième mode de réalisation avantageux décrit ci-dessus pour l'étape a), l'étape b) de séparation permet de séparer une phase liquide, correspondant au produit issu de l'étape a), et une phase solide, comprenant l'essentiel de la base forte.

- [0036] Selon une variante de réalisation, le mélange formé par la composition et la base forte à l'étape a) est directement soumis à l'étape c) de lavage. L'omission de l'étape b) est par exemple avantageuse en cas d'une quantité de base forte choisie en léger excès par rapport à la quantité minimale dont le mode de calcul est décrit ultérieurement.
- [0037] Dans la présente description, notamment concernant l'étape c) de lavage, on considère qu'un solvant polaire est non miscible avec le produit issu de l'étape b) lorsque son taux de récupération est supérieur ou égal à 0,95. Le 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 plastiques liquéfiés, 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 plastiques liquéfiés à purifier, à pression atmosphérique et à une température de 20°C. Une méthode pour déterminer le taux de récupération est par exemple décrite dans la demande FR2109395 citée précédemment.
- [0038] Selon un mode de réalisation dans lequel le solvant polaire de l'étape c) de lavage comprend un solvant organique polaire, ledit solvant organique polaire est avantageusement choisi parmi (i) 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, (ii) les dialkyl formamides, dans lesquels le groupe alkyl peut comprendre de 1 à 8 ou de 1 à 3 atomes de carbones, notamment le *N,N*-diméthyl formamide (DMF), (iii) 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, (iv) les composés comprenant un cycle furane, (v) des 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 ; et leurs mélanges.
- [0039] Selon un mode de réalisation avantageux, le solvant polaire de l'étape c) de lavage est de l'eau à pH neutre (pH=7) ou acide (pH<7). Préférentiellement, ladite eau ne contient pas de base et notamment de base hydroxyde. Le pH acide de l'eau est par exemple 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), l'acide sulfamique (H_3NSO_3). Des exemples d'acides inorganiques sont l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide phosphorique (H_3PO_4).

- [0040] Selon un mode de réalisation avantageux, lors de l'étape c) de lavage, un ratio en volume solvant polaire/composition est compris entre 10/90 et 90/10, préférentiellement compris entre 20/80 et 80/20, plus préférentiellement compris entre 30/70 et 70/30, encore plus préférentiellement compris entre 40/60 et 60/40.
- [0041] Selon un mode de réalisation avantageux, l'étape c) de lavage est mise en œuvre à une température comprise entre $0^{\circ}C$ et $120^{\circ}C$, préférentiellement comprise entre $10^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$, plus préférentiellement à température ambiante.
- [0042] Préférentiellement, l'étape c) de lavage est mise en œuvre à une pression comprise entre 1 bar et 50 bars, plus préférentiellement entre 1 bar et 30 bars, plus préférentiellement entre 1 bar et 10 bars, encore plus préférentiellement à pression atmosphérique.
- [0043] L'étape c) de lavage est par exemple mise en œuvre par agitation du produit issu de l'étape a) ou b) et du solvant de lavage dans un même récipient, ou encore par circulation à contre-courant. La durée de l'étape c) est préférentiellement d'au moins 1 mn, plus préférentiellement comprise entre 1 mn et 10 mn.
- [0044] Avantageusement, l'étape c) de lavage est répétée plusieurs fois, par exemple deux ou trois fois, avec des solvants identiques ou différents.
- [0045] Les étapes a) à c) permettent de diminuer significativement la teneur en silicium et/ou en chlore de la composition comprenant l'huile de plastiques liquéfiés. En particulier, selon de nombreux résultats expérimentaux, la teneur en silicium de la composition issue de l'étape c) est inférieure à 2 ppm en masse, pour une valeur initiale comprise entre 9 ppm et 150 ppm.
- [0046] Selon un mode de réalisation, avant l'étape d) de mélange, le produit issu de l'étape c) de lavage est soumis à une étape supplémentaire de séchage sur un adsorbant tel que Na_2SO_4 et/ou de distillation et/ou tout autre moyen pour extraire l'eau libre.
- [0047] Lors de l'étape d) de mélange, le produit issu de l'étape c) de lavage est mélangé à un produit pétrolier comprenant au moins une coupe pétrolière, c'est-à-dire au moins une fraction de distillation de pétrole. De préférence, le produit pétrolier est constitué d'une ou de plusieurs fractions de distillation de pétrole.
- [0048] Lesdites une ou plusieurs fractions de distillation de pétrole sont de préférence choisies parmi les coupes ou mélanges de coupes suivants, caractérisés par leurs températures de début et de fin de distillation. Lesdites températures, données à titre indicatif, correspondent à une distillation à pression atmosphérique :
- [0049] - une coupe naphta/essence, dont la température de début de distillation est inférieure

- à 45 °C et la température de fin de distillation est comprise entre 145°C et 180°C ;
- [0050] - une coupe naphta/essence-GPL, comprenant une coupe naphta telle que définie ci-dessus et comprenant en outre des alcanes en C3 et C4, de type propane et butane ;
- [0051] - une coupe kérosène, dont la température de début de distillation est comprise entre 145°C et 180°C et la température de fin de distillation est comprise entre 240°C et 300°C ;
- [0052] - une coupe gasoil, dont la température de début de distillation est comprise entre 225°C et 250 °C et la température de fin de distillation est comprise entre 360°C et 380°C ;
- [0053] - une coupe mixte kérosène-gasoil, dont la température de début de distillation est comprise entre 145°C et 180°C et la température de fin de distillation est comprise entre 360°C et 380°C ;
- [0054] - un résidu atmosphérique, qui regroupe les produits de distillation à des températures supérieures ou égales à 360°C.
- [0055] De préférence, le produit pétrolier introduit à l'étape d) comprend uniquement l'un/l'une des coupes ou mélanges de coupes décrits ci-dessus, et non plusieurs de ces coupes ou mélanges de coupes.
- [0056] Selon un mode de réalisation avantageux, le produit issu de l'étape c) subit une étape f) de distillation avant d'être mélangé à l'étape d) avec un produit pétrolier. L'étape f) de distillation est réalisée avec des températures de début et de fin de distillation proches des températures de début et de fin de distillation du produit pétrolier de l'étape d). Préférentiellement, les températures de début et de fin de distillation de l'étape f) sont égales aux températures de début et de fin de distillation du produit pétrolier.
- [0057] Le mélange réalisé à l'étape d) comprend entre 1% en masse et 98% en masse du produit de l'étape précédente, soit l'étape c) ou f).
- [0058] Le pourcentage en masse du produit obtenu à ladite étape c) ou f) dans le mélange obtenu à l'étape d) est préférentiellement d'au moins 3%, plus préférentiellement d'au moins 5%, plus préférentiellement d'au moins 10%, plus préférentiellement d'au moins 15% et encore plus préférentiellement d'au moins 20%.
- [0059] Dans le cas où le produit de l'étape c) n'a pas subi l'étape f) de distillation avant son mélange avec le produit pétrolier, ladite distillation peut être effectuée sur le mélange de l'étape d) avant la mise en œuvre de l'étape e).
- [0060] En effet, comme il sera décrit ci-après, les caractéristiques de mise en œuvre de l'étape e) d'hydrotraitement catalytique dépendent préférentiellement des caractéristiques du produit pétrolier introduit à l'étape d), notamment de ses températures de début et de fin de distillation.
- [0061] L'étape e) est une étape d'hydrotraitement, ou d'hydroraffinage, du mélange obtenu à

l'étape précédente. L'étape e) d'hydrotraitement est une étape de traitement catalytique en présence d'hydrogène ou dihydrogène (H_2), du mélange obtenu à l'étape d), ledit mélange ayant éventuellement été ensuite distillé, comme indiqué ci-dessus.

[0062] Plus précisément, l'étape e) est une étape d'hydrotraitement visant à éliminer tout ou partie des composés soufrés, azotés, oxygénés, et autres impuretés présents dans le mélange obtenu à l'étape d). L'hydrotraitement comprend entre autres des réactions d'hydrodésulfuration (ou HDS), de hydrodéazotation (ou HDN), d'hydrodésoxygénation (HDO), d'hydrogénation (HYD), d'hydrodéaromatisation ou d'hydrodémétallation (HDM).

[0063] L'étape e) d'hydrotraitement est préférentiellement réalisée dans un réacteur, ce qui est considéré dans la description qui suit.

[0064] Les catalyseurs d'hydrotraitement utilisés sont de préférence des catalyseurs supportés comprenant un support oxyde et au moins une fonction hydrogénante. De tels catalyseurs sont connus de l'état de la technique.

[0065] De préférence, ces catalyseurs peuvent être des catalyseurs contenant au moins un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et/ou un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt). Plus préférentiellement, ces catalyseurs sont des catalyseurs de type sulfuré contenant au moins un élément du groupe VIB (Cr, Mo, W) et/ou un élément du groupe VIII (Fe, Co, Ni).

[0066] De préférence, le catalyseur de l'étape e) comprend un catalyseur de type sulfuré à base de cobalt-molybdène CoMo et/ou de nickel-molybdène NiMo et/ou de NiW, ou un mélange de ces catalyseurs.

[0067] Le support oxyde est par exemple choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la zircone, l'oxyde de titane, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. Avantagusement, ce support peut contenir d'autres composés dopants, tels que le bore, le phosphore, ou un mélange de ces dopants.

[0068] De préférence, l'étape e) est réalisée à chaud et/ou sous pression. En particulier, l'étape e) est réalisée à une température comprise entre 200°C et 450°C, préférentiellement comprise entre 250 et 420°C, plus préférentiellement comprise entre 250°C et 400°C ; et à une pression absolue comprise entre 5 et 200 bars, préférentiellement comprise entre 5 et 80bars, plus préférentiellement comprise entre 20 et 60 bars.

[0069] La vitesse spatiale de la charge, nommé LHSV, qui se définit comme le débit volumétrique de charge hydrocarbonée liquide divisé par le volume total de catalyseur, peut être comprise entre 0.5 et 5 h^{-1} , préférentiellement de 1 à 4 h^{-1} . La quantité d'hydrogène mélangée à la charge, définie comme le ratio entre le débit volumétrique d'hydrogène mesuré dans les conditions normales de température et de pression par le débit volumétrique de charge hydrocarbonée liquide, peut être comprise entre 100 et 1600 Nm^3/m^3 , préférentiellement entre 100 et 800 Nm^3/m^3 , plus préférentiellement

entre 200 et 600 Nm³/m³.

- [0070] Par exemple, l'étape e) est mise en œuvre dans un réacteur à lit fixe, comprenant un ou plusieurs lits catalytiques, chaque lit comprenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement. Le réacteur est alimenté d'une part par un flux du mélange obtenu à l'étape d), et d'autre part par un flux gazeux riche en hydrogène, de manière similaire à l'étape d'hydrodésulfuration décrite dans le document WO2014/096704.
- [0071] De manière optionnelle, une ou plusieurs étapes ou sections de prétraitement pourront être mises en jeu en amont de l'hydrodésulfuration (HDS). Cette ou ces étapes de pré-traitement, dite(s) d'hydrodémétallation (HDM) ont pour but d'éliminer la majorité des métaux de la charge ou autres impuretés en utilisant un ou plusieurs catalyseurs d'hydrodémétallation. Pour ce faire, une succession de catalyseurs présentant une porosité différente entre la section HDM et la section HDS pourra être utilisée, permettant d'optimiser à chaque étape, l'accessibilité de la phase active, la porosité et la teneur en phase active, de manière similaire à ce qui est décrit dans le document US2006/0060509 par exemple. En ce cas, les catalyseurs d'HDM utilisés sont de préférence des catalyseurs connus de l'homme de l'art. Ils comprennent généralement un composant métallique du groupe VIB, de préférence le molybdène, sur un support oxyde poreux, généralement de l'alumine utilisée seul ou en mélange avec d'autres oxydes tels que le silicium, le titane ou la zircone. Le catalyseur peut également contenir ou non un composant métallique du groupe VIII, de préférence du nickel et/ou du cobalt, pour des raisons d'économie et de performance, de préférence le nickel. Le catalyseur d'hydrodémétallation peut contenir des quantités limitées d'autres ingrédients connus de l'homme de l'art, tels que le phosphore, le bore, les composants de métaux alcalins et les composants de métaux alcalino-terreux. La porosité du support des catalyseurs considérés peut alors soit être une distribution poreuse moyenne large ou alors une distribution poreuse bimodale combinant des mésopores permettant de maximiser la surface et des macropores permettant la diffusion des grosses molécules, ainsi que décrit dans les brevets US7119045 ou bien EP1060794.
- [0072] En variante, des réactions de démétallation en présence d'hydrogène sont conduites dans des réacteurs distincts, avant l'étape e) d'hydrotraitement.
- [0073] De préférence, les caractéristiques de mise en œuvre de l'étape e) d'hydrotraitement catalytique dépendent des caractéristiques du produit pétrolier introduit à l'étape d). En particulier, l'étape e) est de préférence réalisée sur des unités d'hydrotraitement catalytique connues, destinées au raffinage de coupes pétrolières spécifiques ou mélanges spécifiques telles que les coupes naphta/essence, naphta/essence-GPL, kérosène, gasoil, kérosène-gasoil et résidu atmosphérique décrites ci-dessus.
- [0074] Il est donc préférable que le produit pétrolier introduit à l'étape d) contienne

uniquement l'un/l'une de ces coupes ou mélanges de coupes. De même, il est préférable que la composition mélangée à l'étape d) audit produit pétrolier ait au préalable subi l'étape f) de distillation, ou alternativement que le mélange obtenu à l'étape d) soit distillé avant l'étape e) avec les températures appropriées de début et de fin de distillation.

[0075] La faible teneur en silicium et en chlore du produit obtenu à l'étape c) permet de réaliser le mélange de l'étape d) avec une proportion importante d'huile de plastiques liquéfiés, sans impacter le ou les catalyseurs d'hydrotraitement lors de l'étape e).

[0076] Le produit obtenu en fin d'étape e) est destiné à être utilisé en tant que carburant. Selon un mode de réalisation, ledit produit de l'étape e) est ensuite soumis à une étape d'additivation propice à ladite utilisation comme carburant. Des additifs tels que des inhibiteurs de corrosion, des antioxydants, des antimoussants, des désémulsifiants et/ou des chélatants sont par exemple ajoutés au produit de l'étape e).

[0077] Le procédé décrit ci-dessus permet ainsi un recyclage efficace des huiles de plastiques liquéfiés, entre autres sous forme de carburant.

Exemples de réalisation de l'invention

[0078] Les modes de réalisation de la présente invention sont illustrés par les exemples non-limitatifs suivants.

[0079] Exemple 1 : Calcul d'une quantité minimale de base forte à mettre en contact avec la composition d'huile de plastiques liquéfiés à l'étape a)

[0080] Une quantité minimale de base forte à utiliser lors de l'étape a) peut notamment être estimée de la manière suivante :

[0081] Soit a le pourcentage massique d'oxygène et soient b , c et d les teneurs respectives en parties par million pour l'azote, le chlore et le silicium, dans la composition à traiter.

[0082] Soient A , B , C et D les masses molaires respectives de l'oxygène, de l'azote, du chlore et du silicium.

[0083] Soit M la masse molaire de la base forte à utiliser (environ 40 g/mol pour l'hydroxyde de sodium) et m un pourcentage lié à la consommation de base forte.

[0084] Cette dernière valeur est calculée de la manière suivante :

$$[0085] \quad m = \left[a/A + (b/B + c/C + d/D) \cdot 10^{-4} \right] \times M$$

[0086] Partant du principe que tous les hétéroatomes ne réagissent pas avec la base forte, comme cela peut être le cas avec un acide carboxylique qui consommera un équivalent de base pour deux atomes d'oxygène, la concentration massique minimum en base α est calculée de la manière suivante :

$$[0087] \quad \alpha = \epsilon \times m$$

[0088] où ϵ est un facteur étant au moins égal à 0,5.

[0089] Exemple 2 : Purification d'une huile de pyrolyse de plastique en présence d'une base

forte et d'eau suivie d'un lavage à l'eau

[0090] Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de pyrolyse plastique utilisée sont décrites dans le tableau 1, ci-dessous:

[0091] [Table 1] Tableau 1

Huile de pyrolyse	HPP4
Densité (g/mL)	0,826
Viscosité cinématique (15°C, mm ² /s)	2,78
Distillation, point initial d'ébullition(°C)	84
Distillation, 50% (°C)	233
Distillation, point final d'ébullition (°C)	398
Silicium (ppm massique)	45
Chlore (ppm massique)	164
Oxygène (% massique)	1.69
Azote (ppm poids)	3510

[0092] Protocole d'essais :

[0093] Un autoclave en acier inoxydable de grade AISI-316L de 1,5 L équipé d'une agitation mécanique est chargé avec l'huile de pyrolyse HPP4, une base forte sous la forme de NaOH et de l'eau, la base forte étant solubilisée dans l'eau avant son introduction dans l'autoclave (tableau 2). La somme du volume d'huile de pyrolyse et du volume d'eau introduits est d'environ 600 mL à température ambiante, sans tenir compte des effets éventuels de variation volumique lors de leur mélange. L'autoclave est fermé et le ciel gazeux dans l'autoclave est balayé à l'azote pendant 30 minutes. L'autoclave est ensuite chauffé sous pression autogène sous agitation à une vitesse de 400 à 1500 tours/minute à une température de 225 °C pendant une durée de 30 minutes, une fois que la température cible a été atteinte. La vitesse de montée en température est fixée à 30°C/10 minutes.

[0094] [Table 2] Tableau 2

Essai	1
Huile de pyrolyse	HPP4
Rapport volumique eau/charge	0,025
Température (°C)	225
Temps (min)	30
Volume d'eau (mL)	14.5

Masse de NaOH (g)	14,5
Masse d'huile de pyrolyse (g)	481
Volume initial huile de pyrolyse (mL)	584
Concentration NaOH dans huile de pyrolyse (%m/m)	3
Concentration NaOH dans eau (%m/m)	50
Masse volumique initiale (g/mL)	0,824
Pression finale dans l'autoclave (bars)	13

[0095] A l'issue de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante puis, le mélange est déchargé et lavé trois fois avec de l'eau avec, à chaque lavage, un ratio en volume eau/charge = 40/60, pour éliminer les résidus de base forte et les impuretés solubles dans l'eau. L'huile de pyrolyse purifiée et lavée résultante est analysée pour mesurer la teneur en impuretés résiduelles (tableau 3).

[0096] [Table 3] Tableau 3

Essai	1
Silicium initial (ppm poids)	45
Silicium final (ppm poids)	<2
Silicium abattement (%)	>95
Chlore initial (ppm poids)	164
Chlore final (ppm poids)	16
Chlore abattement (%)	90
Oxygène initial (% poids)	1.69
Oxygène final (% poids)	0.38
Oxygène abattement (%)	78
Azote initial (ppm poids)	3510
Azote final (ppm poids)	881
Azote abattement (%)	75
Sodium initial (ppm poids)	<2
Sodium final (ppm poids)	<2

[0097] Les données du tableau 3 montrent que l'utilisation de soude en présence d'eau suivie d'un lavage permet de réduire notablement les impuretés contenues initialement dans l'huile de pyrolyse ainsi que le sodium introduit par le traitement à la soude.

[0098] L'huile de pyrolyse est, soit utilisée telle quelle, soit éventuellement séchée sur un adsorbant tel qu'un tamis moléculaire ou un sel anhydre, par exemple Na_2SO_4 , puis est distillée sous pression réduite afin d'éliminer toute trace éventuelle de solide, par exemple de base forte, de résidu d'adsorbant, de sel anhydre/hydraté ou de gommages.

[0099] Exemple 3 : Mélange du produit de l'exemple 2 avec un produit pétrolier

[0100] On considère un produit pétrolier de type SGRO (Straight Run Gas Oil) présentant les caractéristiques suivantes (tableau 4) :

[0101] [Table 4] Tableau 4

OPE	7028
Densité (g/mL)	0,8575
ASTM D86 – T5% (°C)	255
ASTM D86 – T95% (°C)	370
Azote total (ppm massique)	160
Soufre (ppm massique)	11000

[0102] On considère que les teneurs en silicium et en chlore du SGRO sont négligeables.

[0103] On considère les mélanges ci-dessous dudit SGRO avec le produit de l'étape 2 (HPP4 traité) ou avec le HPP4 initial non traité (HPP4), selon leurs taux de silicium et de chlore (tableau 5). Les mélanges sont exprimés en pourcentage massique de HPP4, traité ou non. La colonne « Spécification HDS » correspond aux valeurs maximales admissibles de taux de silicium et de chlore dans un produit, avant passage sur un réacteur industriel d'hydrodésulfuration catalytique :

[0104] [Table 5] Tableau 5

Teneurs (ppm)	Spécification HDS	SGRO + 2% HPP4	SGRO + 2% HPP4 traité	SGRO + 10% HPP4	SGRO + 10% HPP4 traité
Si	< 1	0,9	<< 1	4,5	<< 1
Cl	< 2	3,3	0,3	16,4	1,6

[0105] Le procédé de traitement selon l'invention de l'huile HPP4 permet de l'introduire à hauteur de 10% en masse dans un mélange avec le SGRO, tout en satisfaisant aux exigences requises pour l'étape d'hydrodésulfuration catalytique.

[0106] Au contraire, en l'absence de traitement selon l'invention, le mélange à 10% d'HPP4 dépasse les spécifications pour le silicium et le chlore, et le mélange à 2% d'HPP4

dépasse les spécifications pour le chlore.

- [0107] Le procédé de traitement selon l'invention permet donc d'augmenter la quantité d'huile issue de recyclage de plastiques dans des mélanges avec des produits pétroliers, notamment destinés à produire des carburants.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de traitement d'une composition comprenant une huile de plastiques liquéfiés, ladite composition contenant au moins 5 ppm en masse de silicium tel que mesuré selon la norme ISO20884, et/ou au moins 2 ppm en masse de chlore tel que mesuré selon la norme ASTM D7359, ledit procédé de traitement comprenant :
- a) une étape de mise en contact, à chaud, de ladite composition avec une base forte ; puis
 - c) une étape de lavage avec un solvant polaire non miscible avec le produit obtenu, ledit solvant polaire étant choisi parmi l'eau, un solvant organique polaire et leurs mélanges ; puis
 - d) une étape de mélange du produit de l'étape précédente avec un produit pétrolier comprenant au moins une fraction de distillation de pétrole, le mélange obtenu comprenant entre 1% en masse et 98% en masse du produit de l'étape précédente; puis
 - e) une étape d'hydrotraitement catalytique, en présence d'hydrogène, du mélange obtenu à l'étape précédente.
- [Revendication 2] Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel la base forte de l'étape a) 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 3] Procédé de traitement selon la revendication 1 ou la revendication 2, comprenant, avant l'étape c), une étape b) de séparation de la composition avec la base forte.
- [Revendication 4] Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant polaire de l'étape c) est de l'eau à pH neutre ou acide.
- [Revendication 5] Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est réalisée en présence d'eau, préférentiellement en présence d'une solution aqueuse concentrée de la base forte, plus préférentiellement en présence d'une solution aqueuse saturée de la base forte.
- [Revendication 6] Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape a) est réalisée en présence d'un solvant organique polaire comprenant une fonction alcool et/ou une fonction éther.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la base forte de l'étape a) est sous forme solide.

- [Revendication 8] Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) est effectuée à une température d'au moins 85°C, préférentiellement d'au moins 100 °C, plus préférentiellement d'au moins 150 °C, encore plus préférentiellement d'au moins 180 °C.
- [Revendication 9] Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, dans lequel : le produit pétrolier de l'étape d) de mélange est caractérisé par des températures de début et de fin de distillation ; et avant l'étape d) de mélange, le produit obtenu à l'étape c) subit une étape f) de distillation, avec des températures de début et de fin de distillation analogues aux températures de début et de fin de distillation dudit produit pétrolier.
- [Revendication 10] Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le mélange obtenu à l'étape d) comprend au moins 3% en masse, préférentiellement au moins 5% en masse, plus préférentiellement au moins 10% en masse, plus préférentiellement au moins 15% en masse, encore plus préférentiellement au moins 20% en masse, du produit obtenu à l'étape précédente.
- [Revendication 11] Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition comprenant une huile de plastiques liquéfiés comprend en outre une huile de biomasse.
- [Revendication 12] Procédé de traitement selon l'une des revendications précédentes, comprenant ensuite une étape d'ajouts d'additifs au produit obtenu à l'étape e) d'hydrotraitement catalytique, de sorte à rendre ledit produit propre à être utilisé comme carburant.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 911901
FR 2211075

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	WO 2021/204817 A1 (TOTAL RES & TECHNOLOGY FELUY [BE]) 14 octobre 2021 (2021-10-14) * page 7, lignes 19-26 * * page 16, lignes 7-22 * * page 23, lignes 14-18 * * page 18, lignes 24-28 * * figure 1 * -----	1-12	C10G67/10 C10G45/22
A	WO 2022/162298 A1 (TOTALENERGIES RAFFINAGE CHIMIE [FR]) 4 août 2022 (2022-08-04) * revendication 1 * -----	1-12	
A	US 2014/303421 A1 (BENNETT JAMES MICHAEL [US] ET AL) 9 octobre 2014 (2014-10-09) * alinéas [0021], [0028], [0029], [0044], [0047], [0048], [0054] * * figure 3 * -----	1-12	
A	WO 2020/020769 A1 (NESTE OYJ [FI]) 30 janvier 2020 (2020-01-30) * revendication 1 * * page 12, lignes 12-24 * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 2012/069467 A1 (COMET TRAITEMENTS SA [BE]; MONIOTTE PHILIPPE GERARD [BE] ET AL.) 31 mai 2012 (2012-05-31) -----	1-12	C10G C10H C10B
A	FR 3 113 060 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 février 2022 (2022-02-04) * revendication 1 * * figure 1 * -----	1-12	
A	CN 104 726 134 A (UNIV DALIAN TECH) 24 juin 2015 (2015-06-24) * revendication 1 * * page 1 * -----	1-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 mai 2023		Ruiz Martínez, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211075 FA 911901

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 **09-05-2023**
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
WO 2021204817 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
WO 2022162298 A1	04-08-2022	AUCUN	
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 2020020769 A1	30-01-2020	AU 2019310763 A1	25-02-2021
		BR 112021001026 A2	13-04-2021
		CA 3106415 A1	30-01-2020
		CN 112534030 A	19-03-2021
		DK 3824053 T3	14-11-2022
		EP 3824053 A1	26-05-2021
		ES 2930734 T3	21-12-2022
		FI 20185652 A1	13-09-2019
		JP 2021530596 A	11-11-2021
		JP 2023036836 A	14-03-2023
		KR 20210034636 A	30-03-2021
		PL 3824053 T3	16-01-2023
		SG 11202100542Y A	25-02-2021
		US 2021277324 A1	09-09-2021
		WO 2020020769 A1	30-01-2020
WO 2012069467 A1	31-05-2012	BE 1019650 A5	04-09-2012
		BR 112013012872 A2	06-09-2016
		CA 2818957 A1	31-05-2012

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211075 FA 911901**

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 **09-05-2023**
 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	
		CN 103328614 A	25-09-2013	
		DK 2643432 T3	02-03-2015	
		EP 2643432 A1	02-10-2013	
		ES 2531212 T3	12-03-2015	
		JP 5829693 B2	09-12-2015	
		JP 2013544304 A	12-12-2013	
		PT 2643432 E	02-03-2015	
		US 2013232857 A1	12-09-2013	
		WO 2012069467 A1	31-05-2012	

FR 3113060	A1	04-02-2022	AU 2021318798 A1	09-02-2023
			BR 112023001482 A2	11-04-2023
			CA 3185358 A1	03-02-2022
			EP 4189038 A1	07-06-2023
			FR 3113060 A1	04-02-2022
			KR 20230044444 A	04-04-2023
			TW 202216968 A	01-05-2022
			WO 2022023263 A1	03-02-2022

CN 104726134	A	24-06-2015	AUCUN	
