



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
15.06.2011 Bulletin 2011/24

(51) Int Cl.:
C10G 69/12 (2006.01) **C07C 2/08** (2006.01)
C10G 35/09 (2006.01) **C10G 50/00** (2006.01)
C10L 1/06 (2006.01) **C10L 1/08** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **10290586.6**

(22) Date de dépôt: **28.10.2010**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME

(72) Inventeurs:
• **Cosyns, Jean**
78580 Maule (FR)
• **Pucci, Annick**
78290 Croissy sur Seine (FR)
• **Debuisschert, Quentin**
92500 Rueil Malmaison (FR)
• **Le Peltier, Fabienne**
92500 Rueil Malmaison (FR)

(30) Priorité: **13.11.2009 FR 0905465**

(71) Demandeur: **IFP Energies nouvelles**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(54) **Procédé de production de carburants kérosène et diesel de haute qualité et de coproduction d'hydrogène à partir de coupes saturées légères**

(57) Procédé de production majoritaire de carburants kérosène et diesel de haute qualité et de coproduction d'hydrogène à partir d'une coupe dite naphta léger à laquelle on peut ajouter une quantité quelconque de coupe LPG, faisant appel à l'enchaînement d'étapes

suivant : déshydrogénation des paraffines, oligomérisation des oléfines et hydrogénation des oléfines oligomérisées, ledit procédé permettant la production de carburants kérosène et diesel aux spécifications du marché, voire améliorées par rapport à ces dernières.

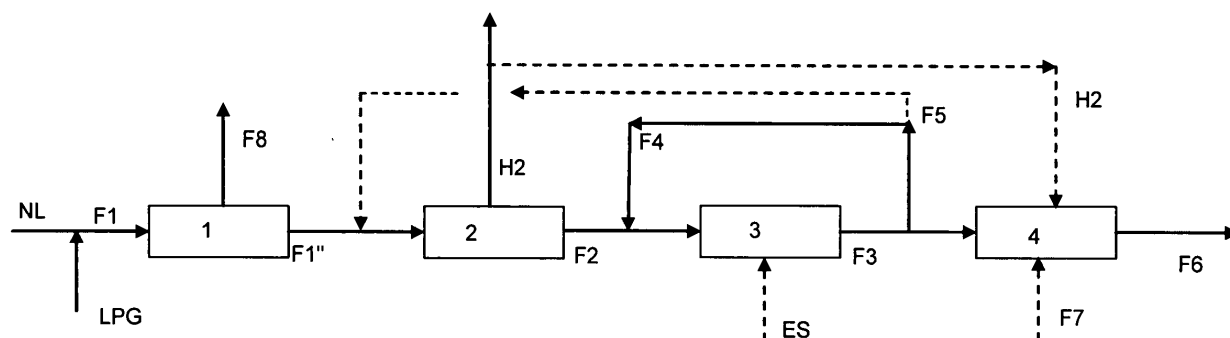


Fig. 1

Description**INTRODUCTION**

[0001] L'évolution des moteurs automobiles entraîne actuellement une augmentation de la demande en carburant diesel au dépend de celle de l'essence.

[0002] Les prévisions concernant l'évolution du marché des carburants automobiles indiquent une diminution quasi généralisée dans le monde de la demande en essence. Ainsi, alors qu'en 2000 le rapport de consommation d'essence par rapport au diesel était de 2, on prévoit qu'il sera proche de 1,5 en 2015. Pour l'union européenne, cette diminution est extrêmement forte, puisque ce rapport qui était de 1 en 2000 devrait passer à 0,5 en 2012.

[0003] Par ailleurs, la demande en kérosène devrait également significativement augmenter dans les prochaines années en liaison avec l'évolution du marché du transport aérien.

[0004] Cette évolution inéluctable vers une demande accrue en distillats moyens, et la diminution de la demande en essence pose à l'industrie du raffinage un grave problème d'adaptation de l'offre à la demande, et ceci dans un délai très court peu compatible avec la construction de nouvelles installations coûteuses et longues à mettre en oeuvre, telles que les hydrocraquages de gasoil sous vide.

[0005] La présente invention propose une solution attractive permettant à partir de naphta léger (incluant une proportion quelconque de coupe C3 et C4 dite "LPG") de répondre à une demande accrue en carburant diesel et kérosène, sans impliquer d'unités neuves et coûteuses d'hydrocraquage.

[0006] La solution décrite dans la présente invention est particulièrement adaptée à des remodelages de schémas de raffinage existants.

[0007] Elle permet en plus de générer de l'hydrogène, dont la demande s'accroît dans les raffineries pour répondre à l'accroissement des capacités des unités d'hydrotraitement pour produire des carburants reformulés (spécifications Euro 3, 4, 5 ou CARB I, II).

ART ANTERIEUR

[0008] Dans un marché dominé par la consommation d'essence, comme c'est le cas par exemple aux États-Unis, la production de carburant diesel est assurée essentiellement à partir des distillats moyens dit "straight run", c'est à dire provenant de la distillation directe du pétrole brut.

[0009] Ces distillats moyens doivent être hydrotraités pour répondre aux spécifications maintenant très sévères de teneur en soufre (10 ppm max) et de teneurs en aromatiques. Actuellement cette production est notoirement insuffisante et oblige les raffineurs dans certaines zones géographiques, et notamment en Europe, à importer du carburant diesel pour satisfaire à la demande intérieure.

[0010] Inversement, et particulièrement en Europe, les raffineurs font face à des excédents d'essence dont les exportations dans les zones géographiques déficitaires sont incertaines à court terme avec l'augmentation des capacités de raffinage et/ou la baisse de consommation dans les zones concernées.

[0011] Pour toutes ces raisons, un certain nombre de raffineurs ont construit des installations d'hydrocraquage qui permettent de transformer des coupes lourdes telles que le gasoil sous-vide en carburant diesel de très bonne qualité. Néanmoins, ce procédé est très coûteux en investissement et utilités car il fonctionne à très haute pression (supérieures à 100 bars), et entraîne une très forte consommation d'hydrogène (de l'ordre de 10 kg à 30 kg d'hydrogène par tonne de charge), nécessitant d'implanter une installation spécifique de production d'hydrogène.

[0012] Cette unité de production d'hydrogène est généralement une unité de vaporéformage de méthane ou de gaz de pétrole (LPG), plus rarement une unité d'oxycombustion de diverses coupes pétrolières.

[0013] Quelle que soit l'unité de production d'hydrogène retenue, cette installation représente un investissement très lourd et nécessite l'importation de matières premières coûteuses.

[0014] La présente solution peut se définir comme une alternative à la solution "hydrocraquage" ne faisant appel qu'à des unités d'investissement moindre et de surcroît générant de l'hydrogène.

[0015] Parmi l'art antérieur concernant la production d'essence à partir de coupes contenues dans la gamme C3- C7, on peut citer:

- le brevet GB 2 186 287 qui divulgue un procédé de production d'une coupe essence et d'une coupe kérosène à partir d'une charge comprenant 4 atomes de carbone, telle qu'une fraction butane issue d'un craquage catalytique, le dit procédé comprenant une déshydrogénation de la charge, suivie d'une oligomérisation de l'effluent de déshydrogénation et d'une séparation de l'effluent d'oligomérisation en hydrogène.
- le brevet US 2003/073875 A1 qui décrit un procédé de production d'essence comprenant la séparation des iso alcanes et normales alcanes avant la déshydrogénation des normales alcanes en oléfines et comprenant une réaction d'alkylation des oléfines sur les iso alcanes.

- le document "Dealing with dieselisation " de Stockle Mike et Knight Tina, issu du 14 ième congrès ERTC de Berlin du 11 novembre 2009 qui divulgue un procédé de production de kérosène par déshydrogénation d'une coupe naphta légère et d'une coupe LPG saturée, oligomérisation du produit et recyclage de la fraction C5-C8 de l'effluent oligomérisé.

DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INVENTION

[0016] La présente invention permet de produire majoritairement un carburant kérosène ou diesel de haute qualité en utilisant un enchaînement de procédés permettant également la production d'hydrogène. Ce dernier aspect est très important car, de manière générale, les besoins de la raffinerie en hydrogène vont en croissant en raison du développement des différentes unités d'hydrotraitement requises pour atteindre les spécifications ultimes en soufre (10 ppm poids).

[0017] Dans la présente invention, la charge est constituée d'une coupe dite naphta léger auquel on peut ajouter une proportion quelconque de coupe C3 ou C4 dite coupe "LPG". La coupe "naphta léger" notée (NL) sur le schéma du procédé) correspond à un nombre d'atomes de carbone allant de 5 à 7, et corrélativement à un point d'ébullition allant de 50°C à 120°C. Dans la suite du texte, on appelle charge du présent procédé une charge hydrocarbure allant de C3 à C7.

[0018] On fait l'hypothèse que la coupe naphta léger (NL) est préalablement hydrotraitée de manière à la libérer de toutes les impuretés azotés et soufrés qu'elle peut contenir.

[0019] La charge C3-C7 est envoyée dans une unité de séparation des normales et iso paraffines (1). Pour éviter toute ambiguïté, on appelle normale paraffines les paraffines linéaires, et iso paraffines les paraffines présentant au moins un branchement.

[0020] Cette unité de séparation des normales et iso paraffines (1) est installée quand on vise des diesels à haut indice d'octane supérieur à 45 avec utilisation de zéolithes dans l'unité d'oligomérisation (3). Cet arrangement offre aussi l'avantage de produire de l'essence avec un indice d'octane très amélioré par rapport au naphta de départ, correspondant au flux d'iso paraffines (F8).

[0021] Les normales paraffines ainsi obtenues (F1)" sont ensuite envoyées dans une unité de déshydrogénation (2) qui permet de produire de l'hydrogène (H2), et un effluent (F2) contenant majoritairement des oléfines ainsi que des paraffines non transformées.

[0022] La coupe (F2) riche en oléfines obtenue à l'issue de l'étape 2, est ensuite envoyée dans une unité d'oligomérisation (3) qui produit majoritairement une coupe d'oléfinas (F3) à nombre d'atome de carbone allant typiquement de C10 à C24, bouillant dans la gamme des distillats, c'est à dire dans un intervalle de température compris entre 150°C et 380°C.

[0023] La coupe effluent de l'unité d'oligomérisation (3), est appelé dans la suite du texte coupe diesel. Elle peut éventuellement être restreinte par fractionnement ou en jouant sur la sévérité de l'unité d'oligomérisation (3) à une coupe d'intervalle de distillation compris entre 150°C et 310°C, appelé kérosène.

[0024] On produit par ailleurs en sortie de l'oligomérisation (3) une fraction essence de point d'ébullition inférieur à 150°C en quantité moindre que le naphta léger de départ, et ayant de surcroît un indice d'octane amélioré, voir très amélioré quand on utilise l'unité optionnelle de séparation normales/isoparaffines (1).

[0025] Il est possible de traiter simultanément dans l'unité d'oligomérisation (3) toute coupe oléfinique de la raffinerie allant de C3 à C10 (notée ES), par exemple les coupes oléfiniques issues d'une unité de craquage catalytique (notée en abrégé FCC), ou d'une unité de vapocraquage, ou encore d'une unité de coquéfaction ou de viscoréduction ou encore issue d'une unité Fischer Tropsch.

[0026] La coupe diesel ou kérosène (F3) issue de l'unité d'oligomérisation (3) est envoyée dans une étape d'hydrogénation (4), qui permet d'obtenir selon le système catalytique utilisé un excellent carburant kérosène ou une coupe diesel de nombre de cétane supérieur à 45 ne contenant ni soufre, ni poly aromatiques, et ayant une teneur en aromatiques inférieure à 10 %.

[0027] Une partie de l'hydrogène produit à l'étape (2) peut servir d'appoint à l'étape (4) d'hydrogénation.

[0028] La présente invention permet de traiter simultanément dans l'unité d'hydrogénation (4) toute coupe de point d'ébullition supérieur à 150 °C, et préférentiellement compris entre 150° et 380°, provenant de la raffinerie (notée F7), par exemple des coupes directement issues de l'unité de distillation atmosphérique du brut, ou issues d'une unité de craquage catalytique (notée en abrégé FCC), ou encore issues d'unité d'hydrocraquage ou issues d'une unité de réformage catalytique des essences, de manière à en hydrogéner les aromatiques (en plus des oléfines) avec une incidence bénéfique sur la qualité du kérosène résultant (amélioration du point de fumée) ou du diesel résultant (amélioration de l'indice de cétane).

[0029] L'unité d'hydrogénation (4) utilise de préférence une technologie travaillant à basse température, principalement en phase liquide, permettant une économie d'investissement et une amélioration des performances en terme de cétane de la coupe diesel par rapport à des procédés conventionnels d'hydrotraitement opérant en phase gazeuse. Néanmoins si une telle unité d'hydrotraitement conventionnelle est disponible sur le site, elle peut être utilisée pour réaliser l'étape

(4) d'hydrogénation.

[0030] Dans le cas d'une unité d'hydrogénation (4) faisant appel à la technologie basse température et phase liquide, la teneur en soufre de la charge à l'unité d'hydrogénation sera inférieure à 5 ppm poids, et de manière préférée inférieure à 1 ppm poids.

[0031] Les caractéristiques de la coupe diesel améliorée et débarrassée de soufre produite en utilisant des zéolithes dans l'unité d'oligomérisation (3) sont les suivantes:

- point 95% vol ASTM D86 inférieur à 360°C
- nombre de cétane supérieur à 45
- point d'éclair supérieur à 55°C
- teneur en polyaromatiques inférieure à 5% volume.

[0032] Les caractéristiques de la coupe kérosène améliorée et débarrassée de soufre produite en utilisant des catalyseurs acides non zéolithiques tels que décrits précédemment dans l'unité d'oligomérisation (3), sont les suivantes :

- point final ASTM D86 inférieure à 300°C
- point de fumée supérieur à 30 mm
- point de disparition des cristaux inférieure à -60°C
- point d'éclair supérieur à 38°C.

[0033] De manière plus précise, la présente invention peut se définir comme un procédé de production de carburants kérosène et diesel et de coproduction d'hydrogène à partir d'une charge insaturée légère (F1) de nombre d'atomes de carbone compris entre C3 et C7 et constituée:

a) d'une coupe naphta léger (NL) à nombre d'atome de carbone allant de 5 à 7 provenant d'unités de distillation primaire, d'hydrocracking ou d'unité Fischer Tropsch, d'intervalle de distillation compris entre 30°C et 120°C, ladite coupe naphta léger étant préalablement hydrotraitée ou débarrassée des composées oxygénés, azotés, et soufrés et
b) d'une coupe en C3/C4 (dite "LPG") présente en proportion quelconque, ledit procédé comprenant la suite d'étapes suivantes:

- une étape de déshydrogénation (2) de la charge opérant à pression comprise entre 1,3 et 5 bars absolus, et à une température comprise entre 400°C et 700 °C, de préférence comprise entre 500°C et 600 °C, et faisant appel à un catalyseur de déshydrogénation constitué d'un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine, l'iridium, le rhodium, et d'au moins un promoteur sélectionné dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le plomb, le gallium, l'indium, le thallium, ledit métal noble et ledit promoteur étant déposés sur un support inerte choisi dans le groupe formé par la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, la silice magnésie, ou un mélange quelconque desdits éléments, ladite étape de déshydrogénation (2) permettant de récupérer un effluent (F2) essentiellement constitué d'oléfines à nombre d'atomes de carbone compris entre 3 et 7, dit effluent oléfinique (F2),
- une étape d'oligomérisation (3) de tout ou partie de l'effluent oléfinique (F2) obtenu à l'étape (2) dans une unité d'oligomérisation (3) faisant appel à un catalyseur d'oligomérisation choisi dans le groupe formé par l'acide phosphorique solide, les résines échangeuses d'ions, les silices aluminées ou les silico aluminates tels que les zéolithes pures ou supportées sur alumine, la dite étape d'oligomérisation (3) permettant de récupérer un effluent (F3) majoritairement constitué d'oléfines allant de C10 à C25, et un effluent "essence" (F4) constitué majoritairement de paraffines allant de C5 à C10 qui est séparé de l'effluent (F3) par distillation et recyclé à l'entrée de l'unité d'oligomérisation (3),
- une étape d'hydrogénation (4) de l'effluent oléfinique (F3) issu de l'étape d'oligomérisation (3) réalisée en phase liquide dans un ou plusieurs réacteurs à lit fixe, à des températures comprises entre 50°C et 300 °C, et de préférence entre 100°C et 200°C, et sous des pressions de 5 à 50 bars, et de préférence de 10 à 30 bars (1 bar = 10⁵ Pascals), et faisant appel à un catalyseur d'hydrogénation à base de d'un métal choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium ou le nickel déposés sur un support inerte tel que la silice ou l'alumine, ou tout mélange de ces deux composants, ladite étape d'hydrogénation permettant de récupérer un effluent (F6) qui est une coupe carburant diesel ou kérosène majoritairement paraffinique.

[0034] Dans une première variante du procédé selon l'invention, le catalyseur utilisé dans l'étape de déshydrogénation (2) est constitué de platine et d'étain déposé sur une alumine neutralisée par un alcalin.

[0035] Dans une autre variante du procédé selon l'invention, l'hydrogène utilisé lors de l'étape (4) d'hydrogénation provient au moins en partie de l'hydrogène généré à l'étape (2).

[0036] Le procédé selon l'invention peut être plus particulièrement orienté vers la production de carburant diesel à

haut indice de cétane. Dans ce cas, la charge (F1) est introduite en amont de l'unité de déshydrogénation (2) dans une unité de séparation des normales et iso paraffines (1), faisant appel à un tamis moléculaire à base de zéolithes alcalines à petits pores tels que celles dénommées 5A, permettant de récupérer un premier effluent (F1)" essentiellement constitué de normales paraffines envoyé à l'étape de déshydrogénation (2) et un second effluent (F8) essentiellement constitué d'iso paraffines qui est envoyé au pool essence ou valorisé sous forme de naphta pétrochimique,

- l'étape de déshydrogénation (2) étant réalisée à pression comprise entre 1,3 et 5 bars absolus, et à une température comprise entre 400°C et 700°C, et de préférence comprise entre 500°C et 600 °C, et faisant appel à un catalyseur de déshydrogénation constitué d'un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine, l'iridium, le rhodium, et d'un promoteur sélectionné dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le plomb, le gallium, l'indium, le thallium, ledit métal noble et ledit promoteur étant déposés sur un support inerte choisi dans le groupe formé par la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, la silice magnésienne, ou un mélange quelconque desdits éléments,
- l'étape d'oligomérisation (3) étant réalisée sur catalyseur zéolithique à des températures comprises entre 150°C et 500°C et préférentiellement entre 200°C et 350°C, et sous des pressions de 10 à 100 bars, et préférentiellement de 20 à 65 bars,
- l'étape d'hydrogénation (4) étant réalisée en phase liquide, à des températures comprises entre 50°C et 300 °C, et de préférence entre 100°C et 200°C, et sous des pressions de 5 bars à 50 bars, et de préférence de 10 bars à 30 bars, et faisant appel à un catalyseur d'hydrogénation à base d'un métal choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium ou le nickel déposés sur un support inerte tel que la silice ou l'alumine, ou tout mélange de ces deux composants.

[0037] Dans une autre variante de la présente invention, le procédé selon l'invention peut être plus particulièrement orienté vers la production de carburant kérosène aux spécifications JET A1. Dans ce cas, l'étape d'oligomérisation (3) est réalisée sur résines à des températures comprises entre 20°C et 200°C, et préférentiellement entre 70°C et 180°C, et sous des pressions de 10 bars à 100 bars, et préférentiellement de 30 bars à 65 bars.

[0038] Toujours dans le cas d'un procédé orienté vers la production de kérosène aux spécifications JET A1, l'étape d'oligomérisation (3) peut être réalisée sur silice alumine à des températures comprises entre 20°C et 300°C, et préférentiellement entre 120°C et 250°C, et sous des pressions de 10 bars à 100 bars, et préférentiellement de 20 bars à 65 bars.

[0039] Le procédé selon l'invention peut encore se particulariser par l'introduction à l'étape d'oligomérisation (3) d'au moins une coupe essence (ES) et/ou d'au moins une coupe contenant des C3 et des C4 provenant d'une unité de craquage catalytique (FCC), de cokéfaction, de viscoréduction, d'une unité de synthèse Fischer Tropsch ou d'une unité de vapocraquage qui est traitée en mélange avec l'effluent (F2) de l'étape de déshydrogénation (2).

[0040] Le procédé selon l'invention peut également se particulariser par l'introduction à l'étape d'hydrogénation (4) d'une coupe (F7) 150 °C+ contenant des teneurs en soufre inférieures à 5 ppm (préférentiellement inférieur à 1 ppm), par exemple des coupes directement issues de l'unité de distillation atmosphérique du brut, ou issues de l'unité de craquage catalytique (FCC), ou encore issues d'unité d'hydrocraquage ou du reformage catalytique.

[0041] Dans une autre variante du procédé selon l'invention, l'étape de déshydrogénation (2) et/ou l'étape d'oligomérisation (3) peuvent fonctionner en mode régénératif ou semi régénératif. La notation et/ou signifie que l'une ou l'autre des étapes (2) ou (3), ou les deux étapes (2) et (3) sont concernées par la mise en oeuvre en mode régénératif ou semi régénératif.

[0042] Enfin dans une variante du procédé de production de carburants kérosène et diesel selon la présente invention, l'hydrogène produit par l'étape de déshydrogénation (2) peut être envoyé, au moins en partie, vers les opérations unitaires consommatrices de la raffinerie éventuellement après passage dans unité de purification utilisant une membrane ou un tamis (PSA).

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

[0043] La présente description fait référence à la figure 1 qui représente le schéma du procédé dans laquelle les unités et flux marqués en pointillé sont optionnelles.

[0044] Le procédé selon la présente invention utilise comme charge un naphta léger (NL) ayant un intervalle de distillation généralement compris entre 30°C et 120°C, auquel on peut rajouter une proportion quelconque de coupe C3 et/ou C4 dite coupe "LPG".

[0045] On entend par naphta léger une coupe pétrolière ayant généralement de 3 à 10 atomes de carbone, de manière préférée de 4 à 7 atomes de carbone, et composée de diverses familles chimiques, principalement des paraffines ainsi qu'une certaine proportion d'aromatiques et d'oléfines.

[0046] On entend par coupe "LPG" une coupe ayant un intervalle de distillation de -40°C à +10°C, majoritairement constituée de propane et de butane ainsi qu'une certaine proportion d'oléfines.

[0047] Le plus souvent la coupe "naphta léger" notée en abrégé (NL), provient de la distillation d'un naphta long (30°C - 200°C), préalablement désulfurée en vue de la production d'essence par reformage catalytique. Si nécessaire, on peut également utiliser directement un naphta léger provenant de la distillation directe du brut.

[0048] Dans ce cas, on procède à une étape de désulfuration et de déazotation dans une unité d'hydrotraitement (HDT) selon une technologie connue de l'homme du métier, de manière à éviter l'empoisonnement des catalyseurs intervenant dans les unités en aval.

[0049] La coupe naphta léger additionnée de la coupe LPG, notée (F1), est alors envoyée dans une unité de séparation des normales et iso paraffines (1) faisant appel à un tamis moléculaire. Cette technologie bien connue de l'homme de l'art, utilise préférentiellement des zéolithes alcalines à petits pores tels que celles dénommées 5A qui permettent d'obtenir un mélange composé majoritairement de normales paraffines (F1)".

[0050] Plus généralement, tout procédé permettant de produire une coupe enrichie en normales paraffines, tel que ceux utilisant des membranes ou des tamis moléculaires ou leurs combinaisons, peut être envisagé dans le cadre du présent procédé.

[0051] Le flux de paraffines ramifiées (F8) qui possède un indice d'octane amélioré par rapport au naphta léger entrant (NL), permet d'alimenter le pool essence.

[0052] La partie contenant majoritairement des molécules linéaires (F1)' est ensuite envoyée dans une unité de déshydrogénation (2) opérant à une pression comprise entre 2 bars et 20 bars absolus, de préférence comprise entre 1 bar et 5 bars (1 bar = 10^5 Pascals) absolus, et de manière encore plus préférée à la pression atmosphérique (à plus ou moins 0,5 bar près), et à une température comprise entre 400°C et 700 °C, de préférence comprise entre 500°C et 600°C.

[0053] Dans l'unité de déshydrogénation (2), Il peut être avantageux d'utiliser l'hydrogène comme diluant. Le rapport molaire hydrogène/ hydrocarbure est généralement compris entre 0,1 et 20, de préférence entre 0,5 et 10.

[0054] Le débit massique de charge (F1) traitée par unité de masse de catalyseur est généralement compris entre 0,5 et 200 kg/(kg.heure).

[0055] Les catalyseurs utilisés dans l'unité de déshydrogénation (2) sont généralement constitués d'un métal noble M du groupe VIII choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium, l'iridium, et le rhodium, et au moins un promoteur sélectionné dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le plomb, le gallium, l'indium, le thallium.

[0056] Les catalyseurs de l'unité de déshydrogénation (2) peuvent contenir également un composé alcalin ou alcalino-terreux.

[0057] Le métal noble M et le promoteur sont déposés sur un support inerte choisi dans le groupe formé par la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, la silice magnésie, ou un mélange quelconque desdits éléments.

[0058] Le catalyseur selon l'invention contient préférentiellement de 0,01% à 10 % poids, de manière plus préférée de 0,02% à 2 % poids, et de manière très préférée de 0,05% à 0,7 % poids d'au moins un métal noble M sélectionné dans le groupe constitué par le platine, le palladium, le rhodium et l'iridium. De préférence le métal M est du platine ou de palladium, et de manière très préférée du platine.

[0059] La teneur en promoteur est de préférence comprise entre 0,01% et 10% poids, de manière plus préférée entre 0,05% et 5% poids, et de manière très préférée entre 0,1% et 2% poids. Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, le catalyseur de l'unité de déshydrogénation (2) peut avantageusement contenir à la fois du platine et de l'étain.

[0060] Le composé alcalin est sélectionné dans le groupe constitué par le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium. Le lithium, le sodium ou le potassium sont les alcalins préférés, et le lithium ou le potassium sont les alcalins encore plus préférés.

[0061] La teneur en composé alcalin est de préférence comprise entre 0,05% et 10 % poids, de manière plus préférée comprise entre 0,1% et 5% poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 0,15% et 2% poids.

[0062] Le composé alcalino-terreux est sélectionné dans le groupe constitué par le magnésium, le calcium, le strontium ou le baryum. Le magnésium ou le calcium sont les alcalino-terreux préférés et le magnésium est l'alcalino-terreux le plus préféré.

[0063] La teneur en composé alcalino-terreux est de préférence comprise entre 0,05% et 10% poids, de manière plus préférée comprise entre 0,1% et 5 % poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 0,15% et 2 % poids.

[0064] Le catalyseur de l'unité de déshydrogénation (2) peut en outre contenir éventuellement, au moins un halogène ou composé halogéné dans des proportions de l'ordre de 0,1% à 3% poids.

[0065] Il peut aussi éventuellement contenir un métalloïde tel que le soufre dans des proportions de l'ordre de 0,1% à 2 % pds du catalyseur.

[0066] Selon les coupes envoyées à l'unité de déshydrogénation (2), on peut obtenir des productions d'hydrogène (H2) comprises entre 1 et 3 tonnes pour 100 tonnes de charge.

[0067] Il est possible dans le cadre de la présente invention de traiter simultanément dans l'unité de déshydrogénation (2) toute coupe majoritairement paraffinique plus légère que les C5, et de manière préférée, des coupes butane et propane.

[0068] Quand on travaille à forte proportion de propane et butane, on peut être amené à injecter quelques dizaines

de ppm de soufre, préférentiellement sous forme DMDS.

[0069] On récupère alors le soufre sous forme d'hydrogène sulfuré en tête de la colonne de stabilisation avec les gaz craqués.

[0070] Le catalyseur de l'unité de déshydrogénation (2) se désactivant par dépôt de carbone à la surface dudit catalyseur, dépôt généralement appelé "coke", il est nécessaire de le régénérer par brûlage de ce coke. Pour assurer un fonctionnement continu de l'unité de déshydrogénation (2), il est alors nécessaire de disposer d'au moins deux réacteurs, un des réacteurs étant en phase de réaction, l'autre réacteur en phase de régénération. Cependant cette technologie, bien connue de l'homme du métier, peut être très coûteuse, et l'on peut aussi utiliser une technologie semi régénérative ou à régénération continue comme celle bien connue dans le reformage catalytique qui consiste à transférer de manière "batch" ou continu le catalyseur du réacteur en opération dans une autre capacité dans laquelle est réalisée la régénération du catalyseur par rulage du coke.

[0071] Un avantage important de la technologie de régénération continue est qu'elle permet de réduire fortement l'inventaire de catalyseur, et donc de réduire l'investissement initial. Un deuxième avantage est qu'elle permet de maintenir constamment le catalyseur dans son état d'activité maximale.

[0072] Dans le cas de la déshydrogénation des paraffines, on peut ainsi maintenir leur conversion en oléfines à un niveau très proche ou égal à la limite permise par la thermodynamique. Ainsi pour les paraffines de C₅ à C₇ une conversion moyenne en oléfines de 45% à 80 % est accessible.

[0073] L'effluent oléfinique (F2) de l'unité de déshydrogénation (2) est ensuite envoyé vers une unité d'oligomérisation (3) permettant de transformer les oléfines de C₅ à C₇ en oléfines plus lourdes à savoir de C₁₀ à C₂₄ environ.

[0074] Il est possible dans le cadre de la présente invention de traiter simultanément dans l'unité d'oligomérisation (3) toute coupe oléfinique (ES) de la raffinerie allant de C₃ à C₁₀, par exemple une coupe essence issue du craquage catalytique (FCC), une coupe essence issue d'une unité de vapocraquage, une essence de coquéfaction ou de visco-réduction, ou encore une essence de Fischer Tropsch.

[0075] Tout type de catalyseur acide choisi dans le groupe formé par l'acide phosphorique imprégné sur silice de type SPA (acide phosphorique supporté), les résines échangeuses d'ions, les silices aluminées ou les silico aluminates telles que les zéolithes pures ou supportées sur support alumine, peut être envisagé pour l'étape d'oligomérisation (3).

a) Les catalyseurs de type SPA produisent majoritairement des essences et sont de fait mal adaptés à la production massive de distillats. Ils opèrent dans des gammes de températures comprises entre 100°C et 300 °C, et de préférence entre 160°C et 250 °C à des pressions comprises entre 20 et 100 bars et de préférence entre 30 et 65 bars.

b) Quand on veut maximiser les oligomères à nombre d'atomes de carbone supérieur à 10, on utilise préférentiellement des résines échangeuses d'ion ou des silices aluminées ou des zéolithes.

Seules les zéolithes qui permettent grâce à leur porosité particulière d'obtenir des oléfines lourdes linéaires ou peu branchées sont adaptées à la production de diesel de haute qualité, c'est à dire, après hydrogénation, ayant un nombre de cétane supérieur à 45.

Avec l'utilisation d'un catalyseur zéolithique, l'unité d'oligomérisation (3) est opérée à des températures comprises entre 150°C et 500 °C, et de préférence entre 200°C et 350°C, et à des pressions comprises entre 20 et 100 bars, et de préférence entre 30 et 65 bars.

c) Il est aussi possible d'obtenir des productions importantes de distillats en opérant sur des catalyseurs de type résine ou silice alumine. Dans ce cas, le cétane de la fraction diesel reste faible, inférieur à 35. On vise alors à valoriser la coupe distillat moyen essentiellement sous forme de kérosène qui présente alors d'excellentes propriétés compatibles avec la norme JET A1, aussi bien en termes de propriétés à froid que de point de fumée.

Les catalyseurs de types résines sont choisis pour leur bonne tenue mécanique dans des gammes de température de 20°C à 250°C, et de préférence entre 70°C et 180°C, à des pressions comprises entre 20 bars et 100 bars, de préférence entre 30 bars et 65 bars.

Ces catalyseurs de type résines, peu coûteux et non régénérables, présentent l'avantage d'avoir des durées de cycles acceptables dans une opération en lit fixe car ils sont moins sensibles aux contaminants que les zéolithes et les silices aluminées.

Par rapport aux résines, les catalyseurs de type silice alumine présentent l'avantage d'être régénérables de sorte que, malgré leur coûts supérieurs aux résines, des économies substantielles sont réalisés en terme de consommation de catalyseur.

On minimise les opérations de chargement et déchargement en utilisant une régénération in situ.

d) Avec l'utilisation d'un catalyseur silice alumine, l'unité d'oligomérisation (3) est opérée à des températures comprises entre 20°C et 300°C, et préférentiellement entre 120°C et 250°C, et sous des pressions de 10 bars à 100 bars, et préférentiellement de 20 bars à 65 bars.

[0076] L'effluent (F3) de l'unité d'oligomérisation (3) est composé d'un mélange d'oligomères oléfiniques de C₁₀ à C₂₄ et d'une fraction légère préférentiellement de C₅ à C₁₀ contenant les oléfines C₅ à C₇ non converties, d'une fraction

EP 2 333 031 A1

des paraffines initiales C₅ à C₇ de la charge, et des produits résultant de réactions de craquage et recombinaison qu'il est facile de séparer par simple distillation.

[0077] Pour contrôler l'exothermicité de la réaction d'oligomérisation (3), et favoriser la production de fraction lourde, l'effluent de réaction ou la fraction essence préférentiellement de C₅ à C₁₀ avec les LPG résiduel, (noté F4) est recyclée à l'entrée de l'unité d'oligomérisation (3).

[0078] De façon préférée, on pourra recycler à l'unité de déshydrogénation (2) une fraction (F5) plus légère allant de C₅ à C₇ avec les LPG résiduels, afin de convertir totalement ou quasi totalement les normales paraffines en oléfines, et ainsi maximiser le rendement en carburant diesel par rapport à la charge de départ.

[0079] Pour assurer un fonctionnement continu de l'unité de d'oligomérisation, il est alors nécessaire de disposer d'au moins deux réacteurs ou train de réacteurs, un des réacteurs (ou un des train de réacteurs) étant en phase de réaction, l'autre réacteur (ou un des train de réacteurs) étant en phase de régénération.

[0080] Avec l'utilisation de zéolithes pures ou sur support alumine, on peut aussi mettre en oeuvre une technologie semi régénérative ou à régénération continue comme celle bien connue dans le reformage catalytique des essences qui consiste à transférer de manière "batch" ou continu le catalyseur contenu dans un ou plusieurs réacteurs en opération dans une autre capacité dans laquelle est réalisée la régénération du catalyseur par combustion du coke déposé.

[0081] De manière optionnelle, les sections de régénération semi continue ou continue de l'unité de déshydrogénation (2) et de l'unité d'oligomérisation (3) pourront être intégrées, c'est à dire utiliser des équipements communs.

[0082] Le mélange d'oléfines lourdes (F3) issues de l'unité d'oligomérisation (3) est ensuite envoyé dans une unité d'hydrogénation (4). Pour ce faire, on utilise une partie de l'hydrogène (H2) produit par l'unité de déshydrogénation (2), l'autre partie, la plus importante, pouvant être exportée vers les diverses unités d'hydrotraitement de la raffinerie.

[0083] L'hydrogénation (4) peut être réalisée de manière connue de l'homme de l'art selon une voie hydrotraitement sur catalyseur NiMo, CoMo ou NiCoMo.

[0084] De préférence dans le cadre de la présente invention, l'hydrogénation (4) est réalisée sur des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII déposés sur un support inerte, tel que par exemple la silice ou l'alumine.

[0085] Les métaux du groupe VIII utilisable comme catalyseur d'hydrogénation sont notamment le nickel, le palladium ou le platine.

[0086] L'hydrogénation (4) se déroule généralement en phase liquide dans un réacteur à lit fixe à des températures comprises entre 50°C et 300 °C, et de préférence entre 100°C et 200°C, et sous des pressions de 5 à 50 bars, et de préférence de 10 à 30 bars.

[0087] On réalise un taux d'hydrogénation d'au moins 25 %, de manière préférée égal ou supérieur à 75 %, et de manière très préférée égal ou supérieur à 95 %.

[0088] Le nombre de cétane de la coupe diesel résultante est généralement compris entre 45 et 55 avec l'utilisation de zéolithes dans l'unité d'oligomérisation (3).

EXEMPLE

Exemple 1 (cas général)

[0089] On dispose dans une raffinerie de 232 Kilotonnes par an (KT/an) de naphta léger (LN) contenant 36 % de n paraffines à 5 et 6 atomes de carbone ainsi que 113,4 KT/an de n-butane. Le naphta léger de départ possède un octane moteur (RON) de 68.

[0090] Le mélange léger C4-C5-C6 est dirigé vers une unité de déshydrogénation (2) opérant à pression de 1,3 bar et à une température moyenne de 550 °C sur un catalyseur à base de platine et étain déposé sur alumine, avec un taux de recycle molaire H₂/HC de 0,5. L'effluent de l'unité de déshydrogénation (2) avec un recycle à taux 1/1 par rapport à la charge fraîche des normales paraffines C4 -C6 provenant de l'unité d'oligomérisation (3) a la composition générale suivante :

Effluent de l'unité de déshydrogénation	KT/an
Oléfines N C4"	70,1
Oléfines N C5" + NC6 "	176,4
Paraffines NC4	40,8

EP 2 333 031 A1

(suite)

Effluent de l'unité de déshydrogénation	KT/an
Paraffines N C5 + NC6	51
Total	338,3

[0091] On produit également 7,1 KT/an d'hydrogène.

[0092] L'effluent de l'unité de déshydrogénation (2) contenant les oléfines et paraffines est alors dirigé vers une installation d'oligomérisation des oléfines (3) opérant vers 300°C environ sur un catalyseur zéolithique à base de ZSM5.

[0093] La quasi-totalité des oléfines est transformée en oligomères

- 85 % est transformé en oligomères bouillant dans la gamme diesel à savoir de C10 à C24, ce qui correspond à 209,5 KT/an produites
- 15 % est transformé en essence (C5 à C10) bouillant dans la gamme essence, à savoir 37 KT/an produites

[0094] La quantité totale d'essence C5-C10 produite contenant les paraffines C5-C6 de départ se monte à 88 KT/an avec un octane moteur RON mesurée à 78.

[0095] On produit aussi 40,8 KT/an de butane résiduel.

[0096] Optionnellement la coupe saturée C4-C5-C6 peut être envoyée comme naphta à un site pétrochimique réduisant la quantité d'essence produite à 61,3 KT/an.

[0097] L'effluent de l'oligomérisation (3) est envoyé dans l'unité d'hydrogénation (4).

[0098] L'unité d'hydrogénation (4) fonctionne sur un catalyseur à base de nickel à des températures comprises entre 150° et 200°C.

[0099] L'effluent de l'unité d'hydrogénation (4) a un indice de cétane de 41, soit un indice de cétane moteur de 46.

[0100] L'hydrogène consommé dans l'hydrogénation (4) est égal à 2,0 KT/an.

[0101] La quantité nette d'hydrogène produite par le procédé selon l'invention est donc de 5,1 KT/an.

[0102] Dans l'exemple traité, on a réduit de 62% la quantité d'essence par rapport au naphta léger entrant (NL) avec simultanément 10 point de gain d'octane (RON) par rapport au naphta léger entrant (NL).

[0103] Le procédé décrit dans la présente invention permet donc non seulement de produire un carburant diesel de bonne qualité, mais également de produire de l'hydrogène, contrairement aux procédés conventionnels, et de diminuer les quantités d'essences et de butane actuellement excédentaires, en particulier sur le marché européen.

Exemple 2 " marche diesel maxi indice de cétane"

[0104] On dispose dans une raffinerie de 232 Kilotonnes par an (KT/an) de naphta léger (LN) contenant 36 % de normales paraffines à 5 et 6 atomes de carbone.

[0105] Le naphta léger de départ possède un octane moteur (RON) de 68.

[0106] Ce naphta léger est dirigé vers une unité de séparation normales/iso paraffines (1) opérant sur un tamis moléculaire de type 5A. On obtient ainsi 83,5 KT/ an de nC5 + nC6 paraffines, la fraction riche en iso paraffine (F8) étant envoyée au pool essence.

[0107] On dispose également de 113,4 KT/an de n butane.

[0108] Le mélange de nC4 + nC5 + nC6 est envoyé dans une unité de déshydrogénation (2) opérant à pression de 1,3 bars et à une température moyenne de 550 °C sur un catalyseur à base de platine et étain sur alumine, avec un taux de recycle molaire H2/HC de 0,5.

[0109] L'effluent de l'unité de déshydrogénation (2) avec un recycle à taux 1/1 des normales paraffines C4-C6 provenant de l'unité d'oligomérisation (3) a la composition générale suivante :

Effluent de l'unité de déshydrogénation (2)	KT/an
Oléfines N C4"	70,1
Oléfines N C5" + NC6 "	63,7

EP 2 333 031 A1

(suite)

Effluent de l'unité de déshydrogénation (2)	KT/an
Paraffines NC4	40,8
Paraffines N C5 + NC6	18,5
Total	193,1

[0110] On produit également 3,8 KT/an d'hydrogène.

[0111] L'effluent de l'unité de déshydrogénation (2) contenant les oléfines et paraffines est alors dirigé vers une installation d'oligomérisation des oléfines (3) opérant à 300 °C environ sur un catalyseur zéolithique à base de ZSM5.

[0112] La quasi-totalité des oléfines est transformée en oligomères.

- 85 % est transformé en oligomères bouillant dans la gamme diesel à savoir de C10 à C24, ce qui correspond à 113,7 KT/an produites
- 15 % est transformé en essence (C5 à C10) bouillant dans la gamme essence, à savoir 20,1 KT/an produites.

[0113] La quantité totale d'essence C5-C10 produite contenant les paraffines C5-C6 de départ se monte à 38,6 KT/an avec un octane moteur RON mesurée à 80.

[0114] On produit aussi 40,8 tonnes/an de butane résiduel.

[0115] Optionnellement, la coupe saturée C4-C5-C6 peut être envoyée comme naphta à un site pétrochimique réduisant la quantité d'essence produite à l'oligomérisation (3) à 33,4 KT/an. L'effluent de l'oligomérisation (3) est envoyé à l'unité d'hydrogénation (4).

[0116] l'unité d'hydrogénation (4) fonctionne sur un catalyseur à base de nickel à des températures comprises entre 150° et 200°C. L'effluent de l'unité d'hydrogénation (4) a un indice de cétane de 46, soit un indice de cétane moteur de 51.

[0117] L'hydrogène consommé dans l'hydrogénation (4) est égal à 1,1 KT/an.

[0118] La quantité nette d'hydrogène produite par le procédé selon l'invention est donc de 2,7 KT/an.

[0119] Le procédé décrit dans la présente invention permet non seulement de produire un carburant diesel de bonne qualité, mais également de produire de l'hydrogène contrairement aux procédés conventionnels, et de diminuer les quantités d'essences et de butane actuellement excédentaires en particulier sur le marché européen.

[0120] Selon le procédé décrit dans la présente invention les 187,1 KT/an d'essence produite comprend les iso paraffines C5-C6 et la fraction C5-C10 produite à l'oligomérisation.

[0121] La quantité d'essence produite est de 20% inférieur à la quantité de naphta léger entrant (NL) avec simultanément un indice d'octane amélioré de 20 point par rapport au naphta léger entrant (NL).

Exemple 3 charge C4/C5/C6 "maxi kérosène"

[0122] On dispose dans une raffinerie de 232 Kilotonnes par an (KT/an) de naphta léger (NL) contenant 36 % de n paraffines à 5 et 6 atomes de carbone ainsi que 113,4 KT/an de n-butane. Le naphta léger de départ possède un octane moteur (RON) de 68.

[0123] Le mélange léger C4-C5-C6 est dirigé vers une unité de déshydrogénation (2) opérant à pression de 1,3 bars et à une température moyenne de 550 °C, avec un taux de recycle molaire H₂/HC de 0,5.

[0124] La déshydrogénation (2) est réalisée sur un catalyseur à base de platine et étain déposé sur alumine.

[0125] L'effluent de l'unité de déshydrogénation (2) avec un recycle à taux 1/1 par rapport à la charge fraîche des n paraffines C4 -C6 provenant de l'unité d'oligomérisation (3) a la composition générale suivante :

Effluent de l'unité de déshydrogénation	KT/an
Oléfines N C4"	70,1
Oléfines N C5" + NC6 "	176,4

EP 2 333 031 A1

(suite)

Effluent de l'unité de déshydrogénation	KT/an
Paraffines NC4	40,8
Paraffines N C5 + NC6	51
Total	338,3

[0126] On produit également 7,1 KT/an d'hydrogène.

[0127] L'effluent de l'unité de déshydrogénation (2) contenant les oléfines et paraffines est alors dirigé vers une installation d'oligomérisation des oléfines (3) opérant à 180°C environ sur catalyseur silice alumine, et avec un recyclage des coupes C4 à C6.

- 63 % de la charge d'oligomérisation (F2) est transformé en oligomères bouillant dans la gamme du kérosène à savoir de C10 à C20, ce qui correspond à 140 KT/an produites
- 7% de la charge d'oligomérisation (F2) est transformé en oligomères bouillant dans la gamme du diesel à savoir de C20 à C24, ce qui correspond à 15,1 KT/an produites
- 30 % de la charge d'oligomérisation est transformé en essence (C5 à C10) bouillant dans la gamme essence, à savoir 66,7 KT/an produites.

[0128] On produit aussi 44 Kt/an de butane résiduel contenant les oléfines C4 non converties.

[0129] La quantité totale d'essence C5-C10 produite contenant les paraffines C5-C6 de départ et les oléfines non converties se monte à 139,2 Kt/an.

[0130] L'effluent de l'oligomérisation (3) bouillant dans la gamme du kérosène et du diesel est très oléfinique est envoyée sur l'unité d'hydrogénation (4).

[0131] L'unité d'hydrogénation (4) fonctionne sur un catalyseur à base de nickel à des températures comprises entre 150° et 200°C.

[0132] Après fractionnement, le kérosène produit à l'unité d'hydrogénation (4) a un point de fumée de 35 mm, un point de disparition des cristaux inférieur à -60°C, et un point final ASTM D86 inférieur à 300°C, en ligne avec les spécifications requises pour un kérosène respectant la norme JET A1.

[0133] L'hydrogène consommé dans l'hydrogénation (4) est égal à 1,6 KT/an.

[0134] La faible quantité de diesel produite est généralement injectée dans le pool diesel sans incidence importante sur le cétane du pool malgré son faible cétane de 30.

[0135] La quantité nette d'hydrogène produite par le procédé selon l'invention est donc de 5,5 KT/an.

[0136] Dans l'exemple traité, on a réduit de 40% la quantité d'essence produite par rapport à la charge naphta léger entrante (NL) avec simultanément un gain de 20 points d'octane (RON) toujours par rapport au naphta léger entrant (NL).

[0137] Le procédé décrit dans la présente invention permet donc non seulement de produire un carburant kérosène de bonne qualité, mais également de produire de l'hydrogène contrairement aux procédés conventionnels, et de diminuer les quantités d'essences et de butane actuellement excédentaires, en particulier sur le marché européen.

Revendications

1. Procédé de production de carburants kérosène et diesel et de coproduction d'hydrogène à partir d'une charge saturée légère (F1) de nombre de carbone compris entre C3 et C7 constituée:

a) d'une coupe naphta léger (NL) à nombre d'atome de carbone allant de 5 à 7 provenant d'unités de distillation primaire, d'hydrocracking ou d'unité Fischer Tropsch, d'intervalle de distillation compris entre 30°C et 120°C, ladite coupe naphta léger étant préalablement hydrotraitée de manière à être débarrassée des composés oxygénés azoté et soufrés et,

b) d'une coupe en C3 /C4 (LPG) présente en proportion quelconque, débarrassée des composés oxygénés et soufrés, ledit procédé comprenant la suite d'étapes suivantes:

- une étape de séparation (1) des normales et iso paraffines, faisant appel à un tamis moléculaire à base

de zéolithes alcalines à petits pores tels que celles dénommées 5A, permettant de récupérer un premier effluent (F1)" essentiellement constitué de normales paraffines envoyé à l'étape de déshydrogénation (2) et un second effluent (F8) essentiellement constitué d'iso paraffines qui est envoyé au pool essence ou valorisé sous forme de naphta pétrochimique,

- une étape de déshydrogénation (2) des normales paraffines issues de l'étape de séparation opérant à pression comprise entre 1,3 et 5 bars absolus, et à une température comprise entre 400°C et 700 °C, et faisant appel à un catalyseur de déshydrogénation constitué d'un métal noble du groupe VIII choisi parmi le platine, l'iridium, le rhodium, et d'au moins un promoteur sélectionné dans le groupe constitué par l'étain, le germanium, le plomb, le gallium, l'indium, le thallium, ledit métal noble et ledit promoteur étant déposés sur un support inerte choisi dans le groupe formé par la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, la silice magnésie, ou un mélange quelconque desdits éléments, et ladite étape de déshydrogénation (2) permettant de récupérer un effluent (F2) essentiellement constitué d'oléfines à nombre d'atome de carbone compris entre 3 et 7, dit effluent oléfinique (F2),

- une étape d'oligomérisation (3) de tout ou partie de l'effluent oléfinique (F2) obtenu à l'étape (2) dans une unité d'oligomérisation (3) faisant appel à un catalyseur d'oligomérisation choisi dans le groupe formé par l'acide phosphorique solide, les résines échangeuses d'ions, les silices aluminées ou les silico aluminates tels que les zéolithes pures ou supportées sur alumine, la dite étape d'oligomérisation (3) permettant de récupérer un effluent (F3) majoritairement constitué d'oléfines allant de C10 à C25, et un effluent "essence" (F4) constitué majoritairement de paraffines allant de C5 à C10 qui est séparé de l'effluent (F3) par distillation et recyclé à l'entrée de l'unité d'oligomérisation (3),

- une étape d'hydrogénation (4) de tout ou partie l'effluent oléfinique (F3) issu de l'étape d'oligomérisation (3) réalisée en phase liquide dans un ou plusieurs réacteurs à lit fixe, à des températures comprises entre 50°C et 350 °C, et sous des pressions de 5 à 50 bars, et faisant appel à un catalyseur d'hydrogénation à base d'un métal choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium ou le nickel déposé sur un support inerte tel que la silice ou l'alumine ou tout mélange de ces deux composants, ladite étape d'hydrogénation (4) permettant de récupérer un effluent (F6) qui est une coupe carburant diesel ou kérosène majoritairement paraffinique.

2. Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur utilisé dans l'étape de déshydrogénation (2) est constitué de platine et d'étain déposés sur une alumine neutralisée par un alcalin.

3. Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel l'hydrogène utilisé lors de l'étape (4) d'hydrogénation provient au moins en partie de l'hydrogène généré à l'étape (2).

4. Procédé de production de carburants kérosène aux spécifications JETA1, et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'oligomérisation (3) est réalisée sur résines à des températures comprises entre 20°C et 200°C, et préférentiellement entre 70°C et 180°C, et sous des pressions de 10 bars à 100 bars, et préférentiellement de 30 bars à 65 bars.

5. Procédé de production de carburants kérosène aux spécifications JET A1, et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'oligomérisation (3) est réalisée sur silice alumine à des températures comprises entre 120°C et 250°C, et sous des pressions de 20 bars à 65 bars.

6. Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel on introduit à l'étape d'oligomérisation (3) une coupe essence (ES) ou au moins une coupe contenant des C3 et des C4 provenant d'une unité de craquage catalytique (FCC), de cokéfaction, de viscoréduction, ou d'une unité Fischer Tropsch, ou d'une unité de vapocraquage, qui est traitée en mélange avec l'effluent (F2) de l'étape 2.

7. Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel on introduit à l'étape d'oligomérisation (3) une coupe contenant des C3 et des C4 provenant d'une unité de craquage catalytique (FCC), de cokéfaction, de viscoréduction, ou d'une unité Fischer Tropsch, ou d'une unité de vapocraquage, qui est traitée en mélange avec l'effluent (F2) de l'étape 2.

8. Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon la revendication 1, dans lequel on introduit à l'étape d'hydrogénation (4) une coupe (F7) de point d'ébullition supérieur à 150 °C, contenant des teneurs en soufre inférieures à 5 ppm, par exemple des coupes directement issues de l'unité de

distillation atmosphérique du brut, ou issues de l'unité de craquage catalytique (FCC), ou issues d'unité d'hydrocraquage ou de reformage catalytique.

- 5 **9.** Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de déshydrogénation (2) fonctionne en mode régénératif ou semi régénératif.
- 10 **10.** Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape d'oligomérisation (3) fonctionne en mode régénératif ou semi régénératif.
- 15 **11.** Procédé de production de carburants kérosène et diesel, et de coproduction d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'hydrogène produit par l'étape 2 est envoyé au moins en partie vers les opérations unitaires consommatrices de la raffinerie, après passage sur une unité de purification telle que membrane ou tamis (PSA).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

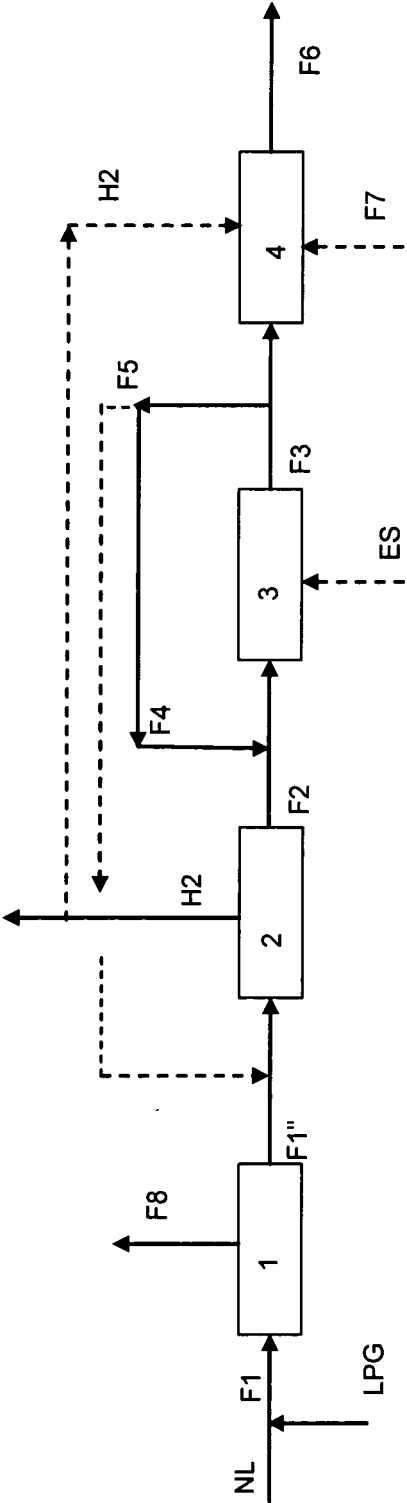


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 10 29 0586

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	GB 2 186 287 A (INST FRANCAIS DU PETROLE INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 12 août 1987 (1987-08-12) * revendications 1,3,5; figure * * page 1, ligne 44-64 * * page 2, ligne 4-12 * -----	1-11	INV. C10G69/12 C07C2/08 C10G35/09 C10G50/00 C10L1/06 C10L1/08
A	STOCKLE MIKE AND KNIGHT TINA: "Dealing with Dieselisation", ERTC 14th Annual Meeting-Berlin-November 2009, 11 novembre 2009 (2009-11-11), XP002587070, Extrait de l'Internet: URL:http://www.fwc.com/publications/tech_p apers/files/Dealing%20with%20dieselisation %20ERTC%202009.pdf [extrait le 2010-06-11] * figure 7 * -----	1-11	
A	WO 93/03116 A1 (MOBIL OIL CORP [US]) 18 février 1993 (1993-02-18) * revendications 15,16 * * page 8, ligne 32-34 * * page 10, ligne 1-5 * * page 16, ligne 33 - page 17, ligne 13 * -----	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C10G C07C C10L
A	US 5 998 685 A (NIERLICH FRANZ [DE] ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07) * revendication 1; figure * * colonne 6, ligne 45-48 * -----	1-11	
A	US 3 909 451 A (WILHELM FREDERICK C) 30 septembre 1975 (1975-09-30) * abrégé; revendication 1 * -----	1-11	
A	US 2003/073875 A1 (RYU J YONG [US] ET AL) 17 avril 2003 (2003-04-17) * revendication 1 * -----	1-11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 15 décembre 2010	Examineur Harf, Julien
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 10 29 0586

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15-12-2010

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2186287	A	12-08-1987	DE 3704069 A1	13-08-1987
			FR 2594138 A1	14-08-1987

WO 9303116	A1	18-02-1993	AU 2419692 A	02-03-1993
			CA 2112119 A1	18-02-1993
			EP 0610218 A1	17-08-1994
			JP 6509382 T	20-10-1994

US 5998685	A	07-12-1999	AU 724080 B2	14-09-2000
			AU 3016597 A	05-02-1998
			CA 2211306 A1	24-01-1998
			DE 19629903 A1	29-01-1998
			DZ 2273 A1	25-12-2002
			EP 0820973 A1	28-01-1998
			NO 973409 A	26-01-1998
			RU 2189373 C2	20-09-2002

US 3909451	A	30-09-1975	AUCUN	

US 2003073875	A1	17-04-2003	AUCUN	

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- GB 2186287 A [0015]
- US 2003073875 A1 [0015]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **Stockle Mike ; Knight Tina.** Dealing with dieselisation. 14 ième congrès ERTC de Berlin, 11 Novembre 2009 [0015]