Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2951006 A1 2016/01/07

(21) 2 951 006

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/07/01
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/01/07
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/12/01
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2015/064982
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/001302
(30) Priorité/Priority: 2014/07/01 (FR1456285)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10G 67/02* (2006.01),
C10G 49/22 (2006.01)

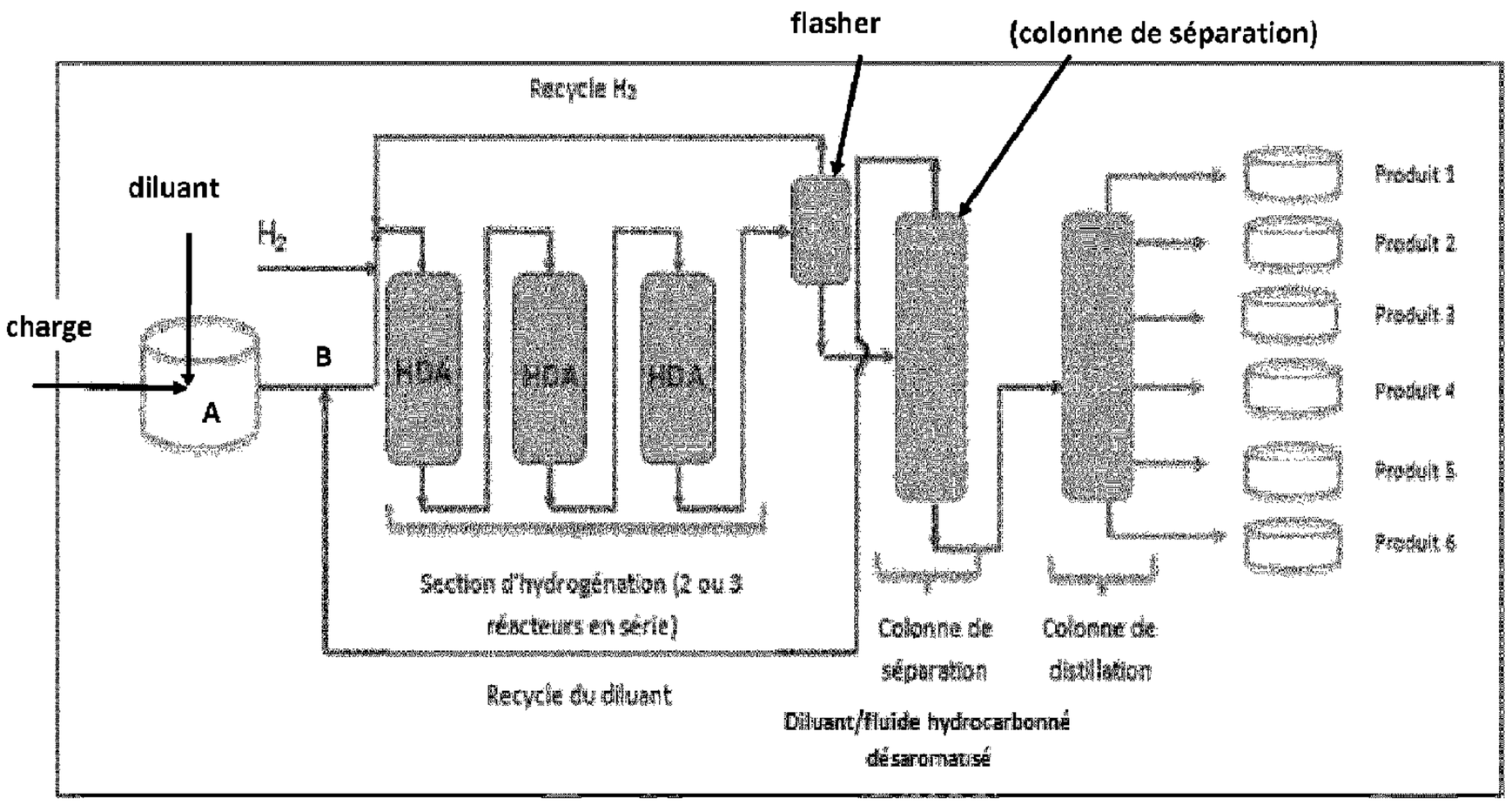
(71) Demandeur/Applicant:
TOTAL MARKETING SERVICES, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
DATH, JEAN-PIERRE, BE;
MINOUX, DELPHINE, BE;
CHASSARD, ORIANNE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE DESAROMATISATION DE COUPES PETROLIERES
(54) Title: METHOD FOR THE REMOVAL OF AROMATICS FROM PETROLEUM FRACTIONS

Figure 3



(57) Abrégé/Abstract:
Procédé de désaromatisation d'une coupe pétrolière en un fluide hydrocarboné désaromatisé à teneur en soufre inférieure ou égale à 5 ppm et teneur en composés aromatiques inférieure ou égale 300 ppm, ledit fluide hydrocarboné ayant un point

(21) 2 951 006

(13) A1

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):
d'ébullition compris entre 100 à 400°C selon la norme ASTM D86 et un intervalle de distillation définit par la différence entre le point d'ébullition initial (PEI) et le point d'ébullition final (PEF) déterminés conformément à la norme ASTM D86 ne dépassant pas 80°C, ledit procédé comprenant au moins un cycle de désaromatisation mettant en →uvre un mélange de la coupe pétrolière avec un ou plusieurs diluants inertes et légers ayant un intervalle de distillation ne dépassant pas 80°C.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
7 janvier 2016 (07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/001302 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 45/44 (2006.01) *C10G 67/02* (2006.01)
C10G 65/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/064982

(22) Date de dépôt international :
1 juillet 2015 (01.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1456285 1 juillet 2014 (01.07.2014) FR

(71) Déposant : **TOTAL MARKETING SERVICES** [FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : **DATH, Jean-Pierre**; Rue d'Ath, 53, B-7970 Beloeil Hainault (BE). **MINOUX, Delphine**; Rue des Hautes Hurées 21, B-1400 Nivelles (BE). **CHASSARD, Orianne**; 16 Rue Pierre Guinard, Appt A23, F-76600 Le Havre (FR).

(74) Mandataire : **HIRSCH & ASSOCIES**; 137 rue de l'Université, F-75007 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

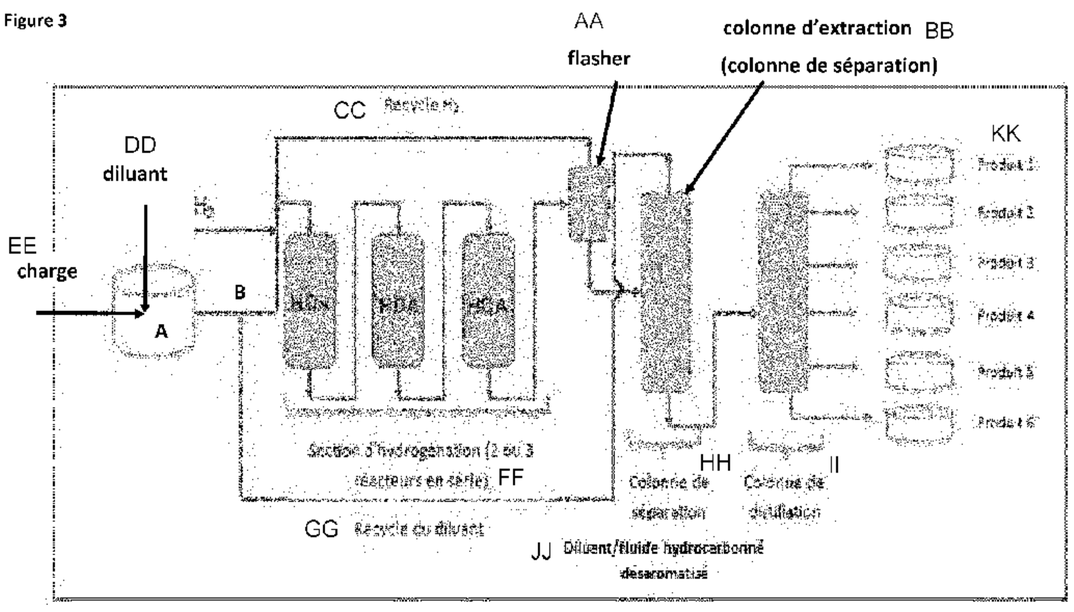
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : METHOD FOR THE REMOVAL OF AROMATICS FROM PETROLEUM FRACTIONS

(54) **Titre** : PROCEDE DE DESAROMATISATION DE COUPES PETROLIERES

(57) **Abstract** : A method for the removal of aromatics from a petroleum fraction in a dearomatised hydrocarbon fluid with a sulphur content less than or equal to 5 ppm and an aromatic compound content less than or equal to 300 ppm, said hydrocarbon fluid having a boiling point of between 100 and 400°C according to the ASTM D86 standard and a distillation range defined by the difference between the initial boiling point (IBP) and the final boiling point (FBP) determined according to the ASTM D86 standard not exceeding 80°C, said method comprising at least one cycle for the removal of aromatics implementing a mixture of the petroleum fraction with one or more inert and light-weight diluents having a distillation range not exceeding 80°C.

Figure 3



AA flashing
BB extraction column (separation column)
CC H_2 recycling
DD Diluent
EE Feedstock
FF Hydrogenation section (2 or 3 reactors in series)
GG Diluent recycling
HH Separation column
II Distillation column
JJ Diluent / dearomatised hydrocarbon fluid
KK Product 1 Product 2 Product 3 Product 4 Product 5 Product 6

un intervalle de distillation ne dépassant pas 80°C.

(57) **Abrégé** : Procédé de désaromatisation d'une coupe pétrolière en un fluide hydrocarboné désaromatisé à teneur en soufre inférieure ou égale à 5 ppm et teneur en composés aromatiques inférieure ou égale 300 ppm, ledit fluide hydrocarboné ayant un point d'ébullition compris entre 100 à 400°C selon la norme ASTM D86 et un intervalle de distillation définit par la différence entre le point d'ébullition initial (PEI) et le point d'ébullition final (PEF) déterminés conformément à la norme ASTM D86 ne dépassant pas 80°C, ledit procédé comprenant au moins un cycle de désaromatisation mettant en œuvre un mélange de la coupe pétrolière avec un ou plusieurs diluants inertes et légers ayant

WO 2016/001302 A1

PROCEDE DE DESAROMATISATION DE COUPES PETROLIERES

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de désaromatisation d'une coupe pétrolière en un fluide hydrocarboné désaromatisé à très basse teneur en soufre et à très basse teneur en composés aromatiques. En particulier l'invention concerne un procédé de désaromatisation profonde d'une coupe pétrolière comprenant au moins un cycle de désaromatisation mettant en œuvre un mélange de la coupe pétrolière avec un ou plusieurs diluants inertes et légers, ledit diluant ayant un intervalle de distillation ne dépassant pas 80°C.

L'invention concerne également les fluides hydrocarbonés désaromatisés issus dudit procédé et leur utilisation.

L'invention concerne de même un dispositif de mise en œuvre dudit procédé.

CONTEXTE TECHNIQUE DE L'INVENTION

Les fluides hydrocarbonés sont largement utilisés en tant que solvants, par exemple dans les adhésifs, les liquides de nettoyage, les explosifs, les solvants pour revêtements décoratifs, les peintures et encres d'imprimerie. Les fluides hydrocarbonés légers servent dans des applications telles que l'extraction de métaux, le travail des métaux ou le démoulage, les lubrifiants industriels et les fluides de forage. Les fluides hydrocarbonés peuvent également être employés comme huiles de dilution pour des adhésifs et systèmes d'étanchéité tels que les mastics siliconés, comme abaisseurs de viscosité dans des formulations à base de chlorure de polyvinyle plastifié, comme solvants dans des formulations polymériques servant de floculants, par exemple dans le traitement des eaux, lors d'opérations minières ou dans la fabrication du papier et également comme épaississants dans des pâtes d'impression. Les fluides hydrocarbonés peuvent par ailleurs être utilisés comme solvants dans un vaste éventail d'autres applications, comme les réactions chimiques.

La nature chimique et la composition des fluides hydrocarbonés varient considérablement selon l'usage auquel le fluide est destiné. Les propriétés importantes des fluides hydrocarbonés sont les suivantes : courbe de distillation (généralement déterminée conformément aux normes ASTM D86 ou ASTM D1160 par la technique de distillation sous vide employée pour des matériaux plus lourds), point d'éclair, densité, point d'aniline (déterminé conformément à la norme ASTM D611), teneur en aromatiques, teneur en soufre, viscosité, couleur et indice de réfraction. Ces fluides peuvent être classés comme étant paraffiniques, isoparaffiniques, désaromatisés, naphténiques, non désaromatisés et/ou aromatiques.

Ces fluides ont tendance à présenter des domaines d'ébullition étroits, comme indiqué par la faible différence entre le point d'ébullition initial (PEI) et le point d'ébullition final (PEF) déterminés

conformément à la norme ASTM D86. Le point d'ébullition initial et le point d'ébullition final seront choisis en fonction de l'usage auquel le fluide est destiné. Toutefois, l'utilisation de coupes étroites a pour avantage un point éclair précis, ce qui est important pour des raisons de sécurité. La coupe étroite confère également d'importantes propriétés au fluide, par exemple un point d'aniline ou un pouvoir solvant mieux défini ainsi qu'une viscosité et des conditions d'évaporation définies pour les systèmes dans lesquels le séchage est important, et enfin une tension superficielle plus précise. Cet intervalle de distillation est de préférence inférieur à 80°C.

Pour produire ces fluides hydrocarbonés, les coupes pétrolières en tant que charges sont traitées sur des unités d'hydrodéaromatisation par un procédé d'hydrogénation catalytique composé par exemple de plusieurs réacteurs en série opérés à pression élevée. Ces réacteurs possèdent un ou plusieurs lits catalytiques.

Ces unités sont composées de sections de traitement principales qui sont généralement : le stockage des charges, la section d'hydrogénation à plusieurs réacteurs et la colonne de distillation. Voir à cet effet la Figure 4.

La configuration généralement mise en place pour la section d'hydrogénation est un enchaînement de plusieurs réacteurs en série. L'efficacité de l'unité d'hydrodéaromatisation par hydrogénation est dépendante de la stabilité et de la performance des catalyseurs de ces réacteurs. L'effluent hydrogéné est ensuite distillé en produits finis. Les catalyseurs généralement utilisés dans la section d'hydrogénation sont à base de nickel ou de métaux nobles. La réaction d'hydrogénation étant très exothermique, la température du premier réacteur d'hydrogénation est contrôlée par dilution de la charge dite « fraîche » par un diluant non réactif. Comme diluant, il est connu d'utiliser une partie de la charge hydrogénée, c'est-à-dire l'effluent hydrogéné, qui est ainsi renvoyée à l'entrée du premier réacteur et mélangée à la charge à traiter avant d'y entrer par le biais d'un recyclage (typiquement 50/50 en %pds charge fraiche/charge hydrogénée). Ce recycle permet ainsi de maîtriser l'exothermicité de la réaction d'hydrogénation.

Pour produire des fluides hydrocarbonés spécifiques, les charges de départ préférées sont des coupes gazole spécifiques, comme des charges à basse teneur en soufre. Une charge type pourrait par exemple correspondre à un gazole sous vide hydrocraqué (en anglais Hydrocracked Vacuum Gasoil ou HCVGO).

Certaines charges considérées comme classiques peuvent entrainer une désactivation immédiate et progressive des catalyseurs. Par exemple des charges réfractaires, lourdes et difficiles à traiter. Les charges réfractaires et lourdes sont potentiellement des charges ayant une teneur en soufre supérieure à 5 ppm, une teneur de molécules poly aromatiques supérieure à 1 % pds, un point de distillation final supérieur à 330°C et une teneur élevée en composés naphténo-aromatiques. Ces

composés étant les plus réfractaires à l'hydrodéaromatisation, ces charges présentent donc un risque plus important de désactivation accrue des catalyseurs.

Toutes les charges classiques produites en raffineries ne peuvent donc pas être utilisées dans le procédé d'hydrodéaromatisation. Si les charges produites en raffinerie contiennent soit une teneur en composés aromatiques plus importantes ou des molécules plus réfractaires à l'hydrodéaromatisation alors l'étape de désaromatisation sera difficile à effectuer, la désactivation des lits catalytiques des réacteurs sera fortement accélérée et les spécifications techniques des produits finaux ne seront pas atteintes. Il est donc difficile d'utiliser un gazole classique produit en raffinerie, même si ces charges sont largement disponibles par comparaison aux gazoles spécifiques.

La demande de brevet US7291257 décrit une méthode d'hydrotraitement d'une charge pétrolière comportant l'utilisation d'un solvant/diluant qui peut être une partie de la charge hydrogéné ou encore un diesel et ayant uniquement pour rôle d'augmenter le pourcentage d'hydrogène en solution. De même la demande de brevet WO2012133138 aborde également l'utilisation d'un diluant permettant de diminuer l'exothermicité de la réaction d'hydrogénation des aromatiques polycycliques d'une coupe pétrolière lourde obtenue par reformage catalytique qui est ensuite de nouveau réformée pour obtenir une coupe hydrocarbonée monoaromatique. Le diluant correspondant dans cette demande de brevet à une partie du produit de la réaction d'hydrogénation du distillat lourd.

Les étapes de dilution retrouvées à ce jour dans la littérature ne permettent qu'une limitation de l'exothermicité de la réaction d'hydrogénation par la dilution de la charge à traiter avec son effluent hydrogéné. Aucune solution n'est apportée concernant la désactivation accrue des lits catalytiques lors de l'utilisation de charges classiques de raffinerie afin d'obtenir les produits issus de la réaction tels que souhaités. Les composés aromatiques responsables en grande partie de la désactivation des catalyseurs peuvent en effet être réintroduits par le biais de l'effluent hydrogéné mis en mélange avec la charge à traiter. L'utilisation de charges classiques de raffineries en mélange avec les diluants existants dans l'état de la technique ne permet donc pas de réduire la désactivation catalytique et d'obtenir les spécificités requises des fluides hydrocarbonés produits.

Un des principaux objectifs de l'invention est de fournir un procédé pour la préparation de fluides hydrocarbonés avec une flexibilité de charges d'approvisionnement accrue.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé optimisé de production de fluides hydrocarbonés permettant de désaromatiser en profondeur des charges classiques de raffinerie.

Un objectif de l'invention est également d'obtenir un taux de conversion accrue des composés aromatiques lors de la désaromatisation de charges classiques de raffinerie.

Un autre objectif de l'invention est en outre de maîtriser et de limiter la désactivation des catalyseurs des réacteurs d'hydrogénation lors du traitement de charges classiques de raffinerie.

L'invention a aussi pour objectif d'augmenter la durée de vie des catalyseurs d'hydrogénation lors du traitement de charges classiques de raffinerie.

RESUME DE L'INVENTION

Ces objectifs sont atteints grâce à un nouveau type de procédé de désaromatisation.

L'invention concerne un procédé de désaromatisation d'une coupe pétrolière en un fluide hydrocarboné désaromatisé à teneur en soufre inférieure ou égale à 5 ppm et à teneur en composés aromatiques inférieure ou égale à 300 ppm, ledit fluide hydrocarboné ayant un point d'ébullition compris entre 100 à 400°C selon la norme ASTM D86 et un intervalle de distillation définit par la différence entre le point d'ébullition initial (PEI) et le point d'ébullition final (PEF) déterminés conformément à la norme ASTM D86 ne dépassant pas 80°C, ledit procédé comprenant au moins un cycle de désaromatisation mettant en œuvre un mélange de la coupe pétrolière avec un ou plusieurs diluants inertes et légers ayant un intervalle de distillation ne dépassant pas 80°C.

Avantageusement, le procédé comprend au moins une étape de dilution dans laquelle le diluant est constitué d'un seul diluant inerte et léger choisi parmi les composés hydrocarbonés saturés, de préférence paraffiniques, seuls ou en mélange.

De préférence, le cycle de désaromatisation du procédé selon l'invention est une hydrogénation catalytique réalisée à une température comprise entre 80 et 300°C et à une pression comprise entre 20 et 200 bars.

Selon un mode de réalisation, le rapport massique entre la coupe pétrolière et le diluant inerte et léger selon l'invention est compris entre 10/90, de préférence 30/70 et plus préférentiellement 50/50.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention est séparé du produit hydrogéné obtenu après le cycle de désaromatisation par distillation et est ensuite recyclé.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention a un intervalle de distillation compris entre 100 et 250°C, de préférence entre 140 et 200°C selon la norme ASTM D86 et une différence entre son point d'ébullition initial et son point d'ébullition final inférieure ou égale à 80°C.

Selon l'invention, le point d'ébullition final du diluant inerte et léger est de préférence inférieur d'au moins 10°C, plus préférentiellement de 20 °C au point d'ébullition initial de la coupe pétrolière à traiter.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention est saturé et plus préférentiellement paraffinique.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention contient une majorité d'isoparaffines et une minorité de normales paraffines.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention contient plus de 90% en poids d'isoparaffines et plus préférentiellement plus de 99% d'isoparaffines.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention a une teneur en aromatiques inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm mesurée par spectrométrie UV.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention a une teneur en composés benzéniques inférieure à 10 ppm en poids, de préférence inférieure à 1 ppm selon la norme ASTM D6229.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention a une teneur en soufre inférieure à 2 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm selon la norme ASTM D5453.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention a une viscosité cinématique à 20°C comprise entre 0.75 et 204 mm2/s, de préférence entre 1 et 1.5 mm2/s et plus préférentiellement entre 1.1 et 1.4 mm2/s selon la norme EN ISO3104.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention est une coupe hydrocarbonée obtenue par distillation atmosphérique, distillation sous vide, craquage catalytique, oligomérisation et/ou hydrogénation du pétrole brut.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention est une coupe hydrocarbonée obtenue par oligomérisation et hydrogénation d'une coupe propylène ou d'une coupe butylène.

De préférence, le diluant inerte et léger selon l'invention est une coupe essence ou une coupe kérosène issue de l'oligomérisation et de l'hydrogénation d'une coupe propylène ou d'une coupe butylène.

De préférence, la coupe pétrolière selon l'invention contient une teneur en soufre inférieure à 15 ppm, préférentiellement inférieure à 10 ppm voir inférieure à 5 ppm selon la norme EN ISO 20846.

Selon un mode de réalisation, les fluides hydrocarbonés désaromatisés obtenus par le procédé selon l'invention ont de préférence :

- une teneur en soufre inférieure ou égale à 5 ppm, de préférence inférieure à 3 ppm voir inférieure à 0.5 ppm.
- une teneur en aromatiques totale inférieure ou égale à 300 ppm, de préférence inférieure à 100 ppm voir inférieure à 50 ppm.
- une teneur en naphtènes inférieure à 60 % en poids, de préférence inférieure à 50 % voir inférieure à 40 % et/ou
- une teneur en polynaphtènes inférieure à 30 % en poids, de préférence inférieure à 25 % voie inférieure à 20 % et/ou
- une teneur en paraffines supérieure à 40 % en poids, de préférence supérieure à 60 % voir supérieure à 70 % et/ou

- une teneur en isoparaffines supérieure à 20 % en poids, en particulier supérieure à 30 % voir supérieure à 40 %.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des fluides hydrocarbonés désaromatisés obtenus par le procédé selon l'invention comme liquides de forage, comme solvants industriels, comme liquides de coupe, comme huiles de laminage, comme liquides d'usinage par électroérosion, comme agents antirouille dans des lubrifiants industriels, comme huiles de dilution, comme abaisseurs de viscosité dans des formulations à base de chlorure de polyvinyle plastifié, comme fluides de protection des cultures.

Un objet de l'invention est aussi l'utilisation des fluides hydrocarbonés désaromatisés obtenus par le procédé selon l'invention dans des fluides de revêtement, dans l'extraction des métaux, dans l'industrie minière, dans des explosifs, dans des formulations de démoulage du béton, dans des adhésifs, dans des encres d'imprimerie, dans des liquides de travail des métaux, dans des produits d'étanchéité ou formulations polymériques à base de silicone, dans des résines, dans des produits pharmaceutiques, dans des formulations cosmétiques, dans des compositions de peinture, dans des polymères utilisés dans le traitement des eaux, dans la fabrication du papier ou dans des pâtes d'impression ou solvants de nettoyage.

Un objet de l'invention est également l'utilisation du diluant inerte et léger en mélange avec une coupe pétrolière pour un procédé de désaromatisation pour améliorer le rendement d'hydrogénation et diminuer la désactivation catalyseur.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention comprenant au moins deux réacteurs d'hydrogénation reliés en série ayant chacun au moins un lit catalytique, au moins une colonne de distillation en sortie des réacteurs et une colonne d'extraction (encore appelée colonne de séparation sur la Figure 3) du diluant inerte et léger du fluide hydrocarboné désaromatisé disposée entre les réacteurs et la colonne de distillation.

FIGURES

Les figures 1-3 attachées sont une représentation schématique de l'unité de désaromatisation profonde selon le procédé de l'invention et des résultats obtenus.

La figure 4 est un schéma général d'un procédé de désaromatisation classique.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Le procédé selon l'invention concerne une amélioration des conditions opératoires des réacteurs d'hydrogénation d'une unité de désaromatisation permettant la production de fluides hydrocarbonés désaromatisés.

Le procédé selon l'invention concerne en particulier l'utilisation d'un solvant inerte et léger en tant que diluant de la charge à traiter pour limiter la désactivation des lits catalytiques des réacteurs d'hydrogénation, pour améliorer la conversion et le rendement d'hydrogénation et permettre ainsi l'hydrodéaromatisation de charges classiques de raffineries issues de coupe pétrolière pour la production desdits fluides hydrocarbonés désaromatisés.

Diluant :

Le procédé de la présente invention comprend une étape de dilution de la charge par un solvant léger et inerte. Par léger on entend un solvant facilement séparable par distillation, de préférence atmosphérique ou sous léger vide, de l'effluent hydrogéné en sortie de la section d'hydrogénation. Par effluent hydrogéné on entend le produit de la charge hydrogénée, c'est-à-dire le produit issu du traitement de la charge obtenu en sortie de la section d'hydrogénation avant la section de distillation. De préférence le point d'ébullition final du solvant léger et inerte est inférieur au moins de 10°C, plus préférentiellement de 20 °C au point d'ébullition initial de la coupe pétrolière à traiter. Par inerte, on entend un solvant préférentiellement paraffinique ne réagissant pas chimiquement avec la charge à traiter avec laquelle il est mélange. Sans être lié par cette théorie, l'inertie de la charge serait due à la nature des paraffines et à la quantité de paraffines en particulier d'iso-paraffines. Par ailleurs, il est entendu que le diluant inerte et léger selon l'invention ne correspond pas au produit de la charge hydrogénée. Le diluant inerte et léger n'est pas l'effluent hydrogéné.

Le diluant inerte et léger est avantageusement une coupe hydrocarbonée ayant un intervalle de distillation ID (en °C) compris entre 100 et 250°C, de préférence entre 140 et 200°C selon la norme ASTM D86 et dont la différence entre le point d'ébullition initial et le point d'ébullition final est inférieur ou égale à 80°C. Le diluant peut comprendre une ou plusieurs fractions d'intervalles de distillation compris dans celui de ladite coupe.

Selon un mode de réalisation particulier, le diluant inerte et léger est totalement saturé et préférentiellement paraffinique. De préférence, le diluant est constitué d'alcanes ramifiés en C7 à C14, de préférence en C9 à 12.

Le diluant inerte et léger est avantageusement constituée d'une majorité d'isoparaffines et d'une minorité de normales paraffines. De préférence le diluant contient plus de 90% en poids d'isoparaffines et plus préférentiellement plus de 99% d'isoparaffines déterminées par GC-MS.

Le diluant inerte et léger est de préférence exempt d'aromatiques. Par exempt, on entend moins de 50 ppm d'aromatiques et plus préférentiellement moins de 20 ppm d'aromatiques mesurés par spectrométrie UV.

Le diluant inerte et léger est de préférence exempt de composés benzéniques. Par exempt on entend moins de 10 ppm de composés benzéniques et plus préférentiellement moins de 1ppm de composés benzéniques selon la norme ASTM D6229.

De préférence, le diluant inerte et léger a une teneur typique en soufre inférieure à 2 ppm et préférentiellement inférieure à 1 ppm selon la norme ASTM D5453.

Le diluant inerte et léger a généralement une viscosité cinématique typique à 20°C comprise entre 0.75 et 2.04 mm^2/s, de préférence entre 1 et 1.5 mm^2/s et plus préférentiellement entre 1.1 et 1.4 mm^2/s selon la norme EN ISO3104.

Le diluant inerte et léger a de préférence un point d'écoulement typique selon la norme ASTM D97 compris entre -40 et -60 °C, de préférence compris entre -50 et -60 °C.

Le diluant inerte et léger a de préférence un point d'aniline selon la norme ISO2977 compris entre 50 et 80 °C, de préférence entre 55 et 70 °C.

Le diluant inerte et léger a par ailleurs l'avantage d'être facilement disponible sur le marché, d'être relativement économique au sein de la chaîne des produits issus de la distillation pétrolière.

Le solvant inerte et léger utilisé comme diluant selon l'invention est une coupe hydrocarbonée. On entend par coupe hydrocarbonée au sens de l'invention, une coupe issue de la distillation du pétrole brut, de préférence issue de la distillation atmosphérique et/ou distillation sous vide du pétrole brut, de préférence issue de la distillation atmosphérique suivie de la distillation sous vide. La coupe hydrocarbonée selon l'invention est de préférence une coupe légère issue d'une coupe propylène ou butylène, plus préférentiellement une coupe essence ou kérosène.

La coupe hydrocarbonée selon l'invention est aussi de préférence soumise à des étapes de craquage catalytique, d'oligomérisation et/ou d'hydrogénation sous haute pression.

La coupe hydrocarbonée peut être un mélange de coupes hydrocarbonées subissant les étapes décrites ci-dessus.

Charges à traiter :

On entend par charges à traiter selon l'invention des coupes pétrolières à traiter issues du raffinage du pétrole.

Conformément à l'invention, les charges de raffinerie types peuvent être de toute sorte, y compris des charges de départ issues d'une unité d'hydrocraquage des distillats, mais aussi des charges de départ à hautes teneurs en aromatiques comme le Diesel classique à ultra-basse teneur en soufre, le Diesel lourd ou les carburants destinés à l'aviation ou encore des fractions particulières de ces charges.

Le Diesel classique à ultra-basse teneur en soufre (Diesel ULSD) contient généralement moins de 10 ppm de soufre (mesuré conformément à la méthode de la norme EN ISO 20846), sa densité est

comprise entre 0,820 et 0,845 g/cm3 (mesurée conformément à la méthode de la norme EN ISO 12185) et il satisfait généralement aux spécifications exigées par la norme Euro V Diesel et définies dans la Directive européenne 2009/30/CE. En règle générale, il est obtenu par hydrodésulfurisation poussée de coupes de gazole produites par distillation atmosphérique directe.

Les charges classiques de raffinerie peuvent également subir un hydrocraquage pour obtenir des molécules plus courtes et simples par addition d'hydrogène sous pression élevée en présence d'un catalyseur. Des descriptions de procédés d'hydrocraquage sont fournies dans Hydrocarbon Processing (novembre 1996, pages 124 à 128), dans Hydrocracking Science and Technology (1996) et dans les brevets US 4347124, US 4447315 et WO-A-99/47626.

Préfractionnement :

Une étape de préfractionnement de la coupe pétrolière à traiter peut éventuellement être effectuée avant l'introduction de la coupe pétrolière en tant que charge dans l'unité d'hydrogénation. Les coupes pétrolières optionnellement préfractionnées sont ensuite diluées et hydrogénées.

Dilution :

Le taux de dilution du procédé selon l'invention peut varier de 10/90 à 50/50 % pds de charge à traiter/diluant et de préférence de 30/70 à 50/50%pds

De préférence, la coupe pétrolière en tant que charge à traiter est diluée uniquement avec un seul diluant léger et inerte tel que décrit précédemment ou un mélange constitué de plusieurs diluants tels que décrits précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, on exclut les mélanges de ces diluants inertes et légers avec d'autres diluants connus par exemple des diluants aromatiques tels que le benzène et ses dérivés.

Avantageusement, le procédé comprend au moins une étape de dilution dans laquelle le diluant est constitué d'un seul diluant inerte et léger choisi parmi les composés hydrocarbonés saturés, de préférence paraffinique, seuls ou en mélange.

Les points de mélange du diluant avec la charge sont représentés sur la Figure 3. Ce peut être du diluant "frais" introduit au point A ou du diluant récupéré par distillation en sortie de la section d'hydrogénation et donc séparé de l'effluent. Dans ce second cas, il est introduit au point B.

Hydrogénation :

L'hydrogène qui est utilisé dans l'unité d'hydrogénation est typiquement un hydrogène de haute pureté, par exemple dont la pureté dépasse 99 %, mais d'autres niveaux de pureté peuvent également être employés.

L'hydrogénation a lieu dans un ou plusieurs réacteurs en série. Les réacteurs peuvent comprendre un ou plusieurs lits catalytiques. Les lits catalytiques sont généralement des lits catalytiques fixes.

Le procédé d'hydrogénation de la présente invention comprend de préférence deux ou trois réacteurs, de préférence trois réacteurs et est plus préférentiellement réalisé dans trois réacteurs en série.

Le premier réacteur permet l'hydrogénation d'essentiellement tous les composés insaturés et jusqu'à environ 90 % des composés aromatiques.

Au second stade c'est-à-dire dans le second réacteur, l'hydrogénation des aromatiques se poursuit et jusqu'à 99 % des aromatiques sont de ce fait hydrogénés.

Le troisième stade dans le troisième réacteur est un stade de finition permettant d'obtenir des teneurs en aromatiques inférieures à 300 ppm, de préférence inférieures à 100 ppm et plus préférentiellement inférieures à 50 ppm, même dans le cas de produits à haut point d'ébullition par exemple supérieur à 300°C. Généralement, les fractions à haut taux d'ébullition contiennent des composés aromatiques lourds difficiles à désaromatiser.

Les catalyseurs d'hydrogénation types peuvent être soit massiques soit supportés et peuvent comprendre les métaux suivants : nickel, platine, palladium, rhénium, rhodium, tungstate de nickel, nickel-molybdène, molybdène, cobalt-molybdène. Les supports peuvent être de la silice, de l'alumine ou de la silice-alumine ou des zéolithes.

Un catalyseur préféré est un catalyseur à base de nickel sur un support d'alumine dont l'aire de surface spécifique varie entre 100 et 200 m2/g de catalyseur ou un catalyseur massique à base de nickel.

Les conditions d'hydrogénation types sont les suivantes :

- Pression : 20 à 200 bars, de préférence 60 à 180 bars et plus préférentiellement 100 à 160 bars
- Température : 80 à 300°C, de préférence 120 à 250°C et plus préférentiellement 160 à 200 °C
- Vitesse volumique horaire (VVH) : 0,2 à 5 h-1, préférablement 0,5 à 3 et plus préférablement 0,8 à 2
- Vitesse de traitement par l'hydrogène : 50 à 300 Nm3/tonne de charge, préférablement 80 à 250 et plus préférablement 100 à 200.

Avantageusement, l'hydrogénation est mise en œuvre dans les conditions citées précédemment jusqu'à obtention de fluides hydrocarbonés désaromatisés ayant une très basse teneur en aromatiques de préférence inférieure à 300 ppm, préférentiellement inférieure à 100 ppm

et plus préférentiellement inférieure à 50 ppm. Avantageusement, l'hydrogénation est mise en œuvre dans les conditions citées précédemment jusqu'à obtention d'un taux de conversion des composés aromatiques compris entre 95 et 100 %, de préférence entre 98 et 99.99 %.

Dans ces conditions, la teneur en aromatiques du produit final demeurera très basse, typiquement inférieure à 300 ppm, même si son point d'ébullition est élevé typiquement supérieur à 300 °C voire supérieur à 320 °C et sa teneur en soufre sera également très basse, typiquement inférieure à 5 ppm.

Il est possible d'utiliser un réacteur qui comporte deux ou trois lits catalytiques ou plus. Les catalyseurs peuvent être présents à des quantités variables ou essentiellement égales dans chaque réacteur ; pour trois réacteurs, les quantités en fonction du poids peuvent par exemple être de 0,05-0,5/0,10-0,70/0,25-0,85, de préférence 0,07-0,25/0,15-0,35/0,4-0,78 et plus préférentiellement de 0,10-0,20/0,20-0,32/0,48-0,70.

La dilution de la charge par le diluant léger et inerte selon le procédé de l'invention permet de limiter la désactivation des lits catalytique des réacteurs de la section d'hydrogénation et ainsi d'allonger la durer de vie des catalyseurs par rapport à une dilution avec l'effluent hydrogéné d'un procédé classique. On suppose que cela est du à l'absence de composés aromatiques dans le diluant léger et inerte.

Le procédé selon la présente invention permet avantageusement d'obtenir des taux de conversion des composés aromatiques compris entre 95 et 100 %, de préférence entre 98 et 99.99%.

Le procédé selon la présente invention permet avantageusement de limiter la désactivation des lits catalytique à moins de 0.05 ppm de mono aromatiques/heure, de préférence à moins de 0.01 ppm de mono aromatiques/heure.

<u>Recycle</u> :

A la sortie de la section d'hydrogénation, le diluant inerte et léger est séparé du produit hydrogéné par distillation, de préférence atmosphérique ou sous léger vide, et est ensuite recyclé en entrée du premier réacteur en série permettant ainsi une réutilisation du diluant par mélange avec la charge à traiter.

Il peut être nécessaire d'insérer des boîtes de quench (au sens anglais « d'étouffement de la réaction ») dans le système de recycle ou entre les réacteurs pour refroidir les effluents d'un réacteur à un autre ou d'un lit catalytique à un autre afin de contrôler les températures de chaque réacteur.

Dans un mode de réalisation, le diluant inerte et léger et/ou les gaz séparés sont au moins en partie recyclé(s) dans le système d'alimentation des stades d'hydrogénation. Cette dilution contribue

à maintenir l'exothermicité de la réaction dans des limites contrôlées, en particulier au premier stade. Le recyclage permet en outre un échange de chaleur avant la réaction et aussi un meilleur contrôle de la température.

L'effluent de l'unité d'hydrogénation contient principalement le produit hydrogéné et de l'hydrogène. Des séparateurs flash sont utilisés pour séparer les effluents en phase gazeuse, principalement l'hydrogène résiduel, et en phase liquide, principalement les hydrocarbures hydrogénés. Le procédé peut être effectué en utilisant trois séparateurs flash, un à pression élevée, un à pression intermédiaire et un à basse pression très proche de la pression atmosphérique

L'hydrogène gazeux qui est recueilli en haut des séparateurs flash peut être recyclé dans le système d'alimentation de l'unité d'hydrogénation ou à différents niveaux dans les unités d'hydrogénation entre les réacteurs. Un séparateur flash permet une séparation avec un étage équilibre liquide/vapeur. Il est avantageusement utilisé dans la présente invention car il permet de séparer dans un mélange des composés ayant des points d'ébullition très éloignés. Un seul étage permet de bien les séparer.

<u>Distillation et fractionnement</u> :

Selon un mode de réalisation, le produit final est séparé à pression atmosphérique. Il alimente ensuite directement l'unité de fractionnement sous vide. De préférence, le fractionnement se fera à une pression comprise entre 10 et 50 mbars et plus préférentiellement à environ 30 mbars.

Le fractionnement peut être effectué de façon à ce qu'il soit possible de retirer simultanément divers fluides hydrocarbonés de la colonne de fractionnement et à ce que leur température d'ébullition puisse être prédéterminée. Une colonne de distillation établit une séparation de mélanges avec plusieurs étages d'équilibre liquide/vapeur avec au minimum 3 étages. Pour un mélange donné, plus les températures d'ébullition des composés sont proches et plus le nombre d'étages de séparation est élevé.

Les réacteurs d'hydrogénation, les séparateurs et l'unité de fractionnement peuvent donc être directement connectés sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des cuves intermédiaires. Cette intégration de l'hydrogénation et du fractionnement permet une intégration thermique optimisée associée à une réduction du nombre d'appareils et à une économie d'énergie.

<u>Fluides hydrocarbonés désaromatisés obtenus par le procédé :</u>

Les fluides hydrocarbonés désaromatisés produits selon un mode de réalisation du procédé ont une température d'ébullition comprise entre 100 et 400 °C et ont une très basse teneur en aromatiques généralement inférieure à 300 ppm, de préférence inférieure à 100 ppm et plus préférentiellement inférieure à 50 ppm.

Les fluides hydrocarbonés désaromatisés produits ont en outre une teneur en soufre extrêmement basse, inférieure à 5 ppm, de préférence inférieure à 3 ppm et plus préférentiellement inférieure à 0,5 ppm, à un niveau trop faible pour être détectable au moyen d'analyseurs conventionnels capables de mesurer de très basses teneurs en soufre.

Les fluides hydrocarbonés désaromatisés produits ont avantageusement de plus:

- une teneur en naphtènes inférieure à 60 % en poids, en particulier inférieure à 50 % voire inférieure à 40 % et/ou
- une teneur en polynaphtènes inférieure à 30 % en poids, en particulier inférieure à 25 % voire inférieure à 20 % et/ou
- une teneur en paraffines supérieure à 40 % en poids, en particulier supérieure à 60 % voire supérieure à 70 % et/ou
- une teneur en isoparaffines supérieure à 20 % en poids, en particulier supérieure à 30 % voire supérieure à 40 %

Les fluides hydrocarbonés désaromatisés produits possèdent part ailleurs des propriétés remarquables en termes de point d'aniline ou de pouvoir solvant, de poids moléculaire, de pression de vapeur, de viscosité, de conditions d'évaporation définies pour les systèmes pour lesquels un séchage est important et de tension superficielle définie.

Les fluides hydrocarbonés désaromatisés produits selon un mode de réalisation du procédé peuvent être utilisés, seuls ou en mélange, comme liquides de forage, comme solvants industriels, comme liquides de coupe, comme huiles de laminage, comme liquides d'usinage par électroérosion, comme agents antirouille dans des lubrifiants industriels, comme huiles de dilution, comme abaisseurs de viscosité dans des formulations à base de chlorure de polyvinyle plastifié, comme fluides de protection des cultures.

Les fluides hydrocarbonés désaromatisés produits selon un mode de réalisation du procédé peuvent aussi être utilisés, seuls ou en mélange, dans des fluides de revêtement, dans l'extraction des métaux, dans l'industrie minière, dans des explosifs, dans des formulations de démoulage du béton, dans des adhésifs, dans des encres d'imprimerie, dans des liquides de travail des métaux dans des produits d'étanchéité ou formulations polymériques à base de silicone, dans des résines, dans des produits pharmaceutiques, dans des formulations cosmétiques, dans des compositions de peinture, dans des polymères utilisés dans le traitement des eaux, dans la fabrication du papier ou dans des pâtes d'impression ou solvants de nettoyage.

EXEMPLES

Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en limiter la portée.

Propriétés des charges à traiter, des diluants et des mélanges:

Des tests comparatifs ont été effectués entre le traitement d'une charge fraîche, on entend par charge fraîche une charge type de raffinerie à traiter tel que décrit précédemment, en mélange avec un diluant léger et inerte ayant un intervalle de distillation ID (en °C) compris entre 100 et 250°C selon la norme ASTM D86 et dont la différence entre le point d'ébullition initial et le point d'ébullition final est inférieur ou égale à 80°C comme décrit précédemment, et le traitement d'une charge fraîche en mélange avec son effluent hydrogéné comme décrit dans l'état de la technique.

- Charge ULSD : la charge fraîche de départ est une charge commerciale classique de raffinerie : un diesel ULSD.
- IP140: un diluant tel que décrit précédemment est pris comme référence : l'Isane-140 (ou encore appelé IP140) composé majoritairement d'isoparaffines en C_{10}-C_{12} ledit diluant étant commercialisé par la société Total Fluides et répondant à la définition précédente de diluant léger et inerte.
- ULSD hydrogénée : l'effluent hydrogéné est obtenue à partir de la charge fraîche de départ hydrogénée dans un procédé conventionnel d'hydrogénation

Le tableau 1 présente les propriétés physico chimiques de la charge fraîche ULSD et de la charge fraîche hydrogénée correspondante.

Tableau 1

Analyses	Unités	Charge ULSD	ULSD hydrogénée
Densité à 15°C, ASTM D4052	g/ml	0.8609	0.8423
Point éclair ASTM D 93	°C	86	72
Point d'écoulement ASTM D5950 (rep. D97)	°C	-18	-18
Teneur en soufre mesuré par IC, ISO20846	ppm en poids	2.71	<1.19
Viscosité cinématique à 20°C, ASTM D445	mm^2/s	5.385	5.5
Viscosité cinématique à 40°C, ASTM D445	mm^2/s	3.265	3.342
Azote total, ASTM D4629	ppm	0.5	<0.5
Mono Aromatiques par HPLC IP391	pds%	31	-
Di Aromatiques par HPLC IP391	pds%	6	-
Tri Aromatiques par HPLC IP391	pds%	0.4	-
Aromatiques totaux par HPLC IP391	pds%	37.4	-
Mono aromatiques par UV	ppm en poids	non pertinent	554
Distillation ASTM D86 température d'ébullition initiale	**°C**	200.2	195.9
T°C à 5% vol	°C	227.9	221.1

T°C à 10% vol	**°C**	237.1	230.8
T°C à 20% vol	°C	249.9	243.4
T°C à 30% vol	**°C**	260.1	253.1
T°C à 40% vol	°C	269.5	263.8
T°C à 50% vol	°C	279.1	273.5
T°C à 60% vol	**°C**	289.4	284.5
T°C à 70% vol	°C	299.9	294.9
T°C à 80% vol	**°C**	313.1	308.1
T°C à 90% vol	°C	330.5	326.2
T°C à 95% vol	**°C**	345.5	341.2
Température d'ébullition finale	°C	351.6	348.7
Volume récupéré	vol%	98.2	98
Résidu	vol%	1.8	2
Volume perdu	vol%	0	0

Le tableau 2 présente les caractéristiques physico-chimiques principales des diluants utilisés.

Tableau 2

Analyses	Unités	IP 140	ULSD hydrogénée
Densité à 15°C, ASTM D4052	g/ml	0.7740	0.8423
Teneur en soufre mesuré par IC, ISO 20846	ppm en poids	<1.19	<1.19
Monoaromatiques par UV	ppm en poids	15	554
Distillation ASTM D86 température d'ébullition initiale	°C	141	195.9
Distillation ASTM D86 température d'ébullition finale	°C	164	348.7

Le tableau 3 présente la quantité de composés aromatiques présents dans les différentes charges en mélange testées et leur densité.

Les mélanges sont composés de 35 % pds de charge fraîche ULSD et de 65 % pds de diluant.

Tableau 3

Analyses	Unités	Charge ULSD/IP 140	Charge ULSD/ ULSD hydrogénée
Densité à 15°C, ASTM D4052	g/ml	0.8012	0.8488
Mono Aromatiques par HPLC IP391	pds%	12.7	13
Di Aromatiques par HPLC IP391	pds%	3.2	3.3
Tri Aromatiques par HPLC IP391	pds%	0.3	0.2

Aromatiques totaux par HPLC IP391	pds%	16.2	16.5

Les différences en quantité de composés aromatiques entre les différentes charges testées sont minimes et n'influencent pas la comparaison analytique des résultats obtenus.

Afin de pouvoir travailler à débit massique constant, la vitesse spatiale horaire du liquide (en anglais Liquid hourly space velocity ou LHSV) a été adaptée aux différences de densité des charges testées selon une méthode bien connue de l'homme de l'art.

Conditions opératoires :

L'unité pilote est composée de 2 réacteurs en série chargés de 112 ml de catalyseur type HTC-700 de Johnson-Matthey. Le catalyseur est réparti entre les 2 réacteurs de manière équivalente et mélangé à du Carbure de Silicium SiC 0.1mm dans une proportion 50/50 % en volume.

L'activation catalytique est effectuée selon la procédure recommandée par Johnson-Mattey :

- Séchage sous azote N_2 (80Nl/h) à 150°C durant 1 heure (vitesse de montée en température : 60°C/h)
- Refroidissement à une température inférieure à 40°C, puis réduction sous hydrogène H_2 à une pression de 50 barg (20-25 Nl/h) selon les paliers de température suivants :
  - Au taux de 60°C/h : augmentation de la température à 120°C et stabilisation pendant 1 heure.
  - Au taux de 60°C/h, augmentation de la température à 230°C et stabilisation pendant 3 heures.
  - Refroidissement à 150°C avant passage en phase de stabilisation.

La phase de stabilisation est opérée grâce à un gazole classique de raffinerie par exemple le gazole D0 de la raffinerie de ZR (Raffinerie de Zeland) et est maintenue pendant plusieurs jours sous les conditions opératoires décrites dans le tableau 4.

Tableau 4

Pression (barg)	**100**
LHSV (h^{-1})	**1.5**
H_2/HC (Nl/l*)	**100**

Température (°C)	**150**

* normolitres par litre

Le tableau 5 regroupe les propriétés physico-chimiques de la charge D0 en comparaison avec la charge ULSD/ULSD hydrogénée.

Tableau 5

Analyses	Unités	Gazole D0	Charge testée (65/35 %pds de ULSD hydrogénée/charge ULSD)
Densité à 15°C, ASTM D4052	g/ml	0.8132	0.8488
Point éclair ASTM D 93	°C	112.5	75
Point d'écoulement ASTM D5950 (rep. D97)	°C	-27	-18
Teneur en soufre mesurée par IC, ISO 20846	ppm en poids	1.16	1.39
Viscosité cinématique ASTM D445à 20°C	Ppm	<0.5	<0.5
Viscosité cinématique ASTM D445 à 40°C	pds%	5.8	13.3(*)
Azote total, ASTM D4629	pds%	0.7	3.4(*)
Mono Aromatiques par HPLC IP391	pds%	<0.1	0.2(*)
Di Aromatiques par HPLC IP391	pds%	6.5	16.9(*)
Tri Aromatiques par HPLC IP391	°C	247.1	196.8
Aromatiques totaux par HPLC IP391	°C	255.1	224.1
Mono aromatiques par UV	°C	259.5	233.9
Distillation ASTM D86 température d'ébullition initiale	°C	264.2	246.5
T°C à 5% vol	°C	269.8	256.4
T°C à 10% vol	°C	275.2	266.8
T°C à 20% vol	°C	279.9	276.2
T°C à 30% vol	°C	286.2	286.7
T°C à 40% vol	°C	293.4	297.8
T°C à 50% vol	°C	302.4	311.3
T°C à 60% vol	°C	314.6	330.7
T°C à 70% vol	°C	324.2	347.1
T°C à 80% vol	°C	328.1	352
T°C à 90% vol	vol%	97.8	98.4
T°C à 95% vol	vol%	2.2	1.6
Température d'ébullition finale	vol%	0	0

La phase de stabilisation est arrêtée lorsque la quantité de monoaromatiques dans l'effluent du pilote (mesurée deux fois par jour) atteint une valeur stable de 11 ppm en poids environ.

Les différentes charges sont ensuite introduites dans le pilote et la température est augmentée graduellement (5°C/h) jusqu'à 150°C. Le tableau 6 représente les conditions opératoires appliquées lors du traitement des différents mélanges de charges testés.

Tableau 6

Condition N°	1	2
Charge	Charge ULSD / IP 140	Charge ULSD / ULSD hydrogénée
Pression (bar)	150	150
LHSV (h^{-1})	1.1	1
Debit de la charge (ml/h)	123	112
H_2/HC (Nl/l)	122	134
Debit H_2 (Nl/h)	15	15
Température Réacteur 1 (°C)	162	162
Température Réacteur 2 (°C)	187	187

Résultats :

Les figures 1 et 2 représentent l'évolution de la quantité de composés mono aromatiques dans l'effluent du pilote en fonction du temps lors du traitement des mélanges charge USLD/USLD hydrogénée et de la charge ULSD/IP 140.

Lors de l'évaluation de la charge ULSD sur catalyseur HTC 700, les composés mono aromatiques de l'effluent du pilote augmente graduellement ce qui indique une désactivation progressive et rapide du catalyseur. Le taux de désactivation peut-être évalué à 0.2 ppm mono aromatiques/heure (figure 1).

A l'inverse, avec l'utilisation de l'Isane 140 comme diluant, la quantité de composés aromatiques reste stable et très basse au cours du temps. Le taux de désactivation peut-être évalué à moins de 0.01 ppm mono aromatiques/heure (figure 2).

Lorsque l'on repasse sur une charge ULSD/ULSD hydrogénée, la désactivation est confirmée (figure 2). La quantité de composés aromatiques retrouvée dans l'effluent du pilote est presque 4 fois plus élevée que lorsque la charge est diluée avec de l'IP140. Le taux de désactivation lors du traitement charge ULSD/ULSD hydrogénée peut-être évalué à 0.3 ppm mono aromatiques /heure ce qui est proche du taux de désactivation retrouvé sur la figure 1.

Ces résultats montrent également que le mécanisme de désactivation catalytique est le même avec un catalyseur neuf ou avec un catalyseur déjà exposé à une charge. En effet, l'allure de la courbe obtenue pour la charge ULSD/ULSD hydrogénée aux figures 1 et 2 est identique.

Sans être tenu par la théorie, nous pensons que les certains composés mono aromatiques, précurseurs de coke, sont en partie responsables de la désactivation accrue des lits catalytiques. La différence majeure entre l'IP140 et l'ULSD hydrogéné est la présence dans ce dernier de composés mono aromatiques restant (environ 560 ppm en poids). Ces composés sont considérés comme réfractaires car ils ne sont pas hydrogénés dans l'unité. La désactivation est donc suspectée d'être spécifiquement due à la quantité de composés mono aromatiques ou naphténo-aromatiques contenus dans la charge à traiter. Ces composés mono aromatiques sont considérés comme ayant une forte tendance à être des précurseurs de coke. Le coke est lui connu pour sa capacité à entraîner une désactivation accrue des lits catalytiques.

Le taux de conversion des composés aromatiques peut-être calculé approximativement en considérant que l'impacte de l'évolution de la densité est négligeable sur le résultat du calcul et que la contribution des 35 pds % de charge ULSD est d'environ 16% des composés aromatiques dans tous les cas de figure.

Le taux de conversion pour une charge préparée avec de l'IP 140 (la quantité d'aromatiques sortant est de 25 ppm en poids environ dans ce cas et est évaluée par mesure UV des composés mono aromatiques de l'effluent) est de :

$$\frac{AROS_{entrant} - AROS_{sortant}}{AROS_{entrant}} = \frac{16 - 0.0025}{16} x\ 100 = 99.98\ \%$$

Le taux de conversion pour une charge préparée avec de l'ULSD hydrogénée (la quantité d'aromatiques sortant est de 120 ppm en poids environ dans ce cas et est évaluée par mesure UV des composés mono aromatiques de l'effluent) est de :

$$\frac{AROS_{entrant} - AROS_{sortant}}{AROS_{entrant}} = \frac{(16 + 0.0370) - 0.0120}{(16 + 0.0370)} x\ 100 = 99.92\ \%$$

L'utilisation d'un diluant léger et inerte tel que le diluant IP 140 permet donc non seulement d'améliorer la stabilité du catalyseur mais aussi d'obtenir une conversion sensiblement plus élevée des aromatiques.

Les performances de l'unité de désaromatisation sont donc largement améliorées grâce à l'utilisation du procédé selon l'invention. En effet les composés aromatiques réfractaires ne sont pas recyclés dans la section catalytique. En effet le diluant léger et inerte ne contient pas de composés aromatiques.

Au lieu d'utiliser l'effluent hydrogéné en recycle pour diluer la charge fraîche, cette charge fraîche est diluée par un solvant inerte et léger tel que décrit. Ce diluant peut facilement être séparé du produit

hydrogéné obtenu par distillation, de préférence atmosphérique ou sous léger vide. Les spécifications requises en composés mono aromatiques dans le produit final sont donc respectées sans induire une désactivation accrue des catalyseurs de la section d'hydrogénation. Le diluant après sa séparation du produit, est recyclé en entrée du procédé.

Le procédé tel que décrit permet ainsi de traiter des charges conventionnelles de raffineries initialement déconseillées et inappropriées pour une production de fluides hydrocarbonés tels que recherchés. Seuls des changements mineurs du procédé d'hydrogénation sont nécessaires. Un seul équipement permettant de séparer le diluant inerte et léger du produit final est à ajouter à la sortie de la section d'hydrogénation et de fractionnement.

La figure 3 est une représentation schématique du procédé selon un mode de réalisation particulier.

REVENDICATIONS

1. Procédé de désaromatisation d'une coupe pétrolière en un fluide hydrocarboné désaromatisé à teneur en soufre inférieure ou égale à 5 ppm et à teneur en composés aromatiques inférieure ou égale à 300 ppm, ledit fluide hydrocarboné ayant un point d'ébullition compris entre 100 à 400°C selon la norme ASTM D86 et un intervalle de distillation définit par la différence entre le point d'ébullition initial (PEI) et le point d'ébullition final (PEF) déterminés conformément à la norme ASTM D86 ne dépassant pas 80°C, ledit procédé comprenant au moins un cycle de désaromatisation mettant en œuvre un mélange de la coupe pétrolière avec un ou plusieurs diluants inertes et légers ayant un intervalle de distillation ne dépassant pas 80°C.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la désaromatisation est une hydrogénation catalytique réalisée à une température comprise entre 80 et 300°C et une pression comprise entre 20 et 200 bars.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le rapport massique entre la coupe pétrolière et le diluant inerte et léger est compris entre 10/90, de préférence 30/70 et plus préférentiellement 50/50.

4. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger est séparé du produit hydrogéné obtenu après le cycle de désaromatisation par distillation et est ensuite recyclé.

5. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger a un intervalle de distillation compris entre 100 et 250°C, de préférence entre 140 et 200°C selon la norme ASTM D86 et une différence entre son point d'ébullition initial et son point d'ébullition final inférieure ou égale à 80°C.

6. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le point d'ébullition final du diluant inerte et léger est inférieur d'au moins 10°C, plus préférentiellement de 20 °C au point d'ébullition initial de la coupe pétrolière à traiter.

7. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger est saturé et de préférence paraffinique.

8. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger contient une majorité d'isoparaffines et une minorité de normales paraffines.

9. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger contient de préférence plus de 90% en poids d'isoparaffines et plus préférentiellement plus de 99% d'isoparaffines.

10. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger a une teneur en aromatiques inférieure à 50 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm mesurée par spectrométrie UV.

11. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger a une teneur en composés benzénique inférieure à 10 ppm en poids, de préférence inférieure à 1 ppm selon la norme ASTM D6229.

12. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger a une teneur en soufre inférieure à 2 ppm, de préférence inférieure à 1 ppm selon la norme ASTM D5453.

13. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger a une viscosité cinématique à 20°C comprise entre 0.75 et 204 mm^2/s, de préférence entre 1 et 1.5 mm^2/s et plus préférentiellement entre 1.1 et 1.4 mm^2/s selon la norme EN ISO3104.

14. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 13 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger est une coupe hydrocarbonée obtenue par distillation atmosphérique, distillation sous vide, craquage catalytique, oligomérisation et/ou hydrogénation du pétrole brut.

15. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 14 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger est une coupe hydrocarbonée obtenue par oligomérisation et hydrogénation d'une coupe propylène ou d'une coupe butylène.

16. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 15 caractérisé en ce que le diluant inerte et léger est une coupe essence ou une coupe kérosène issue de l'oligomérisation et de l'hydrogénation d'une coupe propylène ou d'une coupe butylène.

17. Procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 16 caractérisé en ce que la coupe pétrolière contient une teneur en soufre inférieure à 15 ppm, de préférence inférieure à 10 ppm voir inférieure à 5 ppm selon la norme EN ISO 20846.

18. Fluides hydrocarbonés désaromatisés obtenus par le procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 17 caractérisés en ce qu'ils comprennent :

- une teneur en soufre inférieure ou égale à 5 ppm, de préférence inférieure à 3 ppm voir inférieur à 0.5 ppm.
- une teneur en aromatiques totale inférieure ou égale à 300 ppm, de préférence inférieure à 100 ppm voir inférieur à 50 ppm.
- une teneur en naphtènes inférieure à 60 % en poids, de préférence inférieure à 50 % voir inférieure à 40 % et/ou
- une teneur en polynaphtènes inférieure à 30 % en poids, de préférence inférieure à 25 % voie inférieure à 20 % et/ou
- une teneur en paraffines supérieure à 40 % en poids, de préférence supérieure à 60 % voir supérieure à 70 % et/ou
- une teneur en isoparaffines supérieure à 20 % en poids, en particulier supérieure à 30 % voir supérieure à 40 %.

19. Utilisation des fluides hydrocarbonés désaromatisés selon la revendication 18 comme liquides de forage, comme solvants industriels, , comme liquides de coupe, comme huiles de laminage, comme liquides d'usinage par électroérosion, comme agents antirouille dans des lubrifiants industriels, comme huiles de dilution, comme abaisseurs de viscosité dans des formulations à base de chlorure de polyvinyle plastifié, comme liquides de protection des cultures.

20. Utilisation des fluides hydrocarbonés désaromatisés selon la revendication 18 dans des fluides de revêtement, dans l'extraction des métaux, dans l'industrie minière, dans des explosifs, dans des formulations de démoulage du béton, dans des adhésifs, dans des encres d'imprimerie, dans des liquides de travail des métaux dans des produits d'étanchéité ou formulations polymères à base de silicone, dans des résines, dans des produits

pharmaceutiques, dans des formulations cosmétiques, dans des compositions de peinture, dans des polymères utilisés dans le traitement des eaux, dans la fabrication du papier ou dans des pâtes d'impression ou solvants de nettoyage.

21. Utilisation d'un diluant inerte et léger en mélange avec une coupe pétrolière pour un procédé de désaromatisation pour améliorer le rendement d'hydrogénation et diminuer la désactivation d'un catalyseur.

22. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des quelconques revendications 1 à 17 comprenant au moins deux réacteurs d'hydrogénation reliés en série ayant chacun au moins un lit catalytique, au moins une colonne de distillation en sortie des réacteurs et une colonne d'extraction du diluant inerte et léger du fluide hydrocarboné désaromatisé disposée entre les réacteurs et la colonne de distillation.

Figure 1

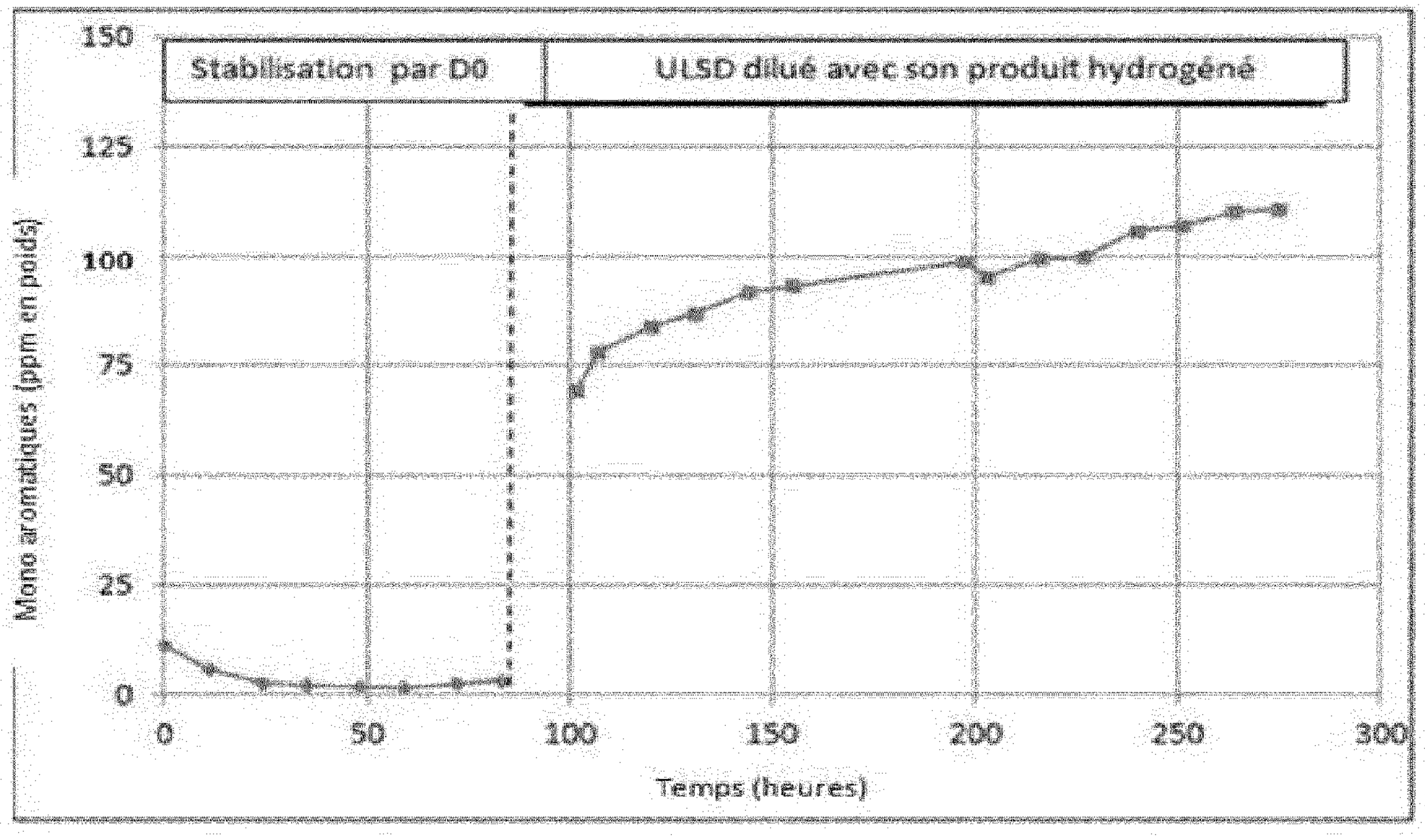

Stabilisation par D0
ULSD dilué avec son produit hydrogéné
Mono aromatiques (ppm en poids)
150
125
100
75
50
25
0
0
50
100
150
200
250
300
Temps (heures)

Figure 2

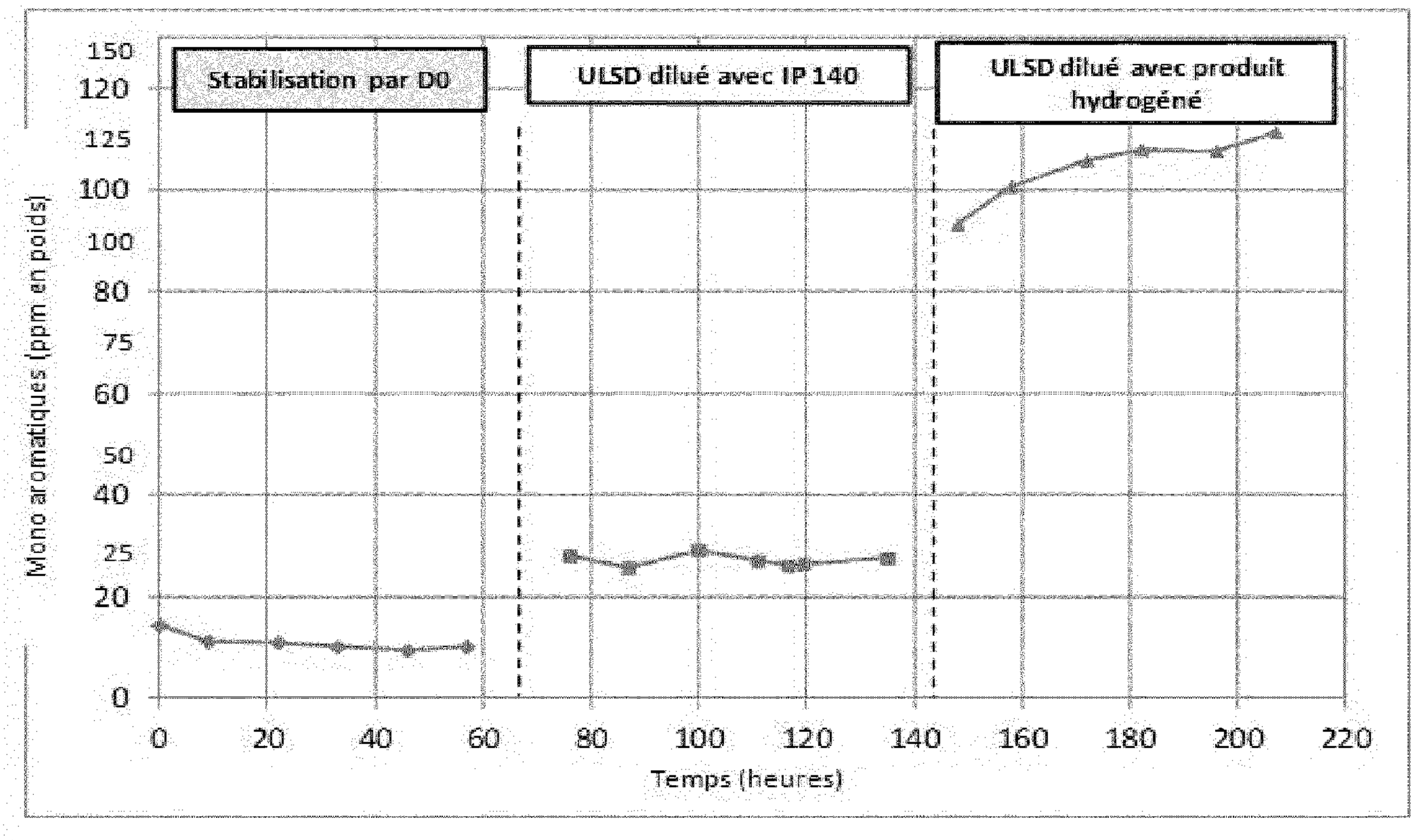

Stabilisation par D0
ULSD dilué avec IP 140
ULSD dilué avec produit hydrogéné
Mono aromatiques (ppm en poids)
150
120
125
100
100
80
75
60
50
40
25
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
Temps (heures)

Figure 3

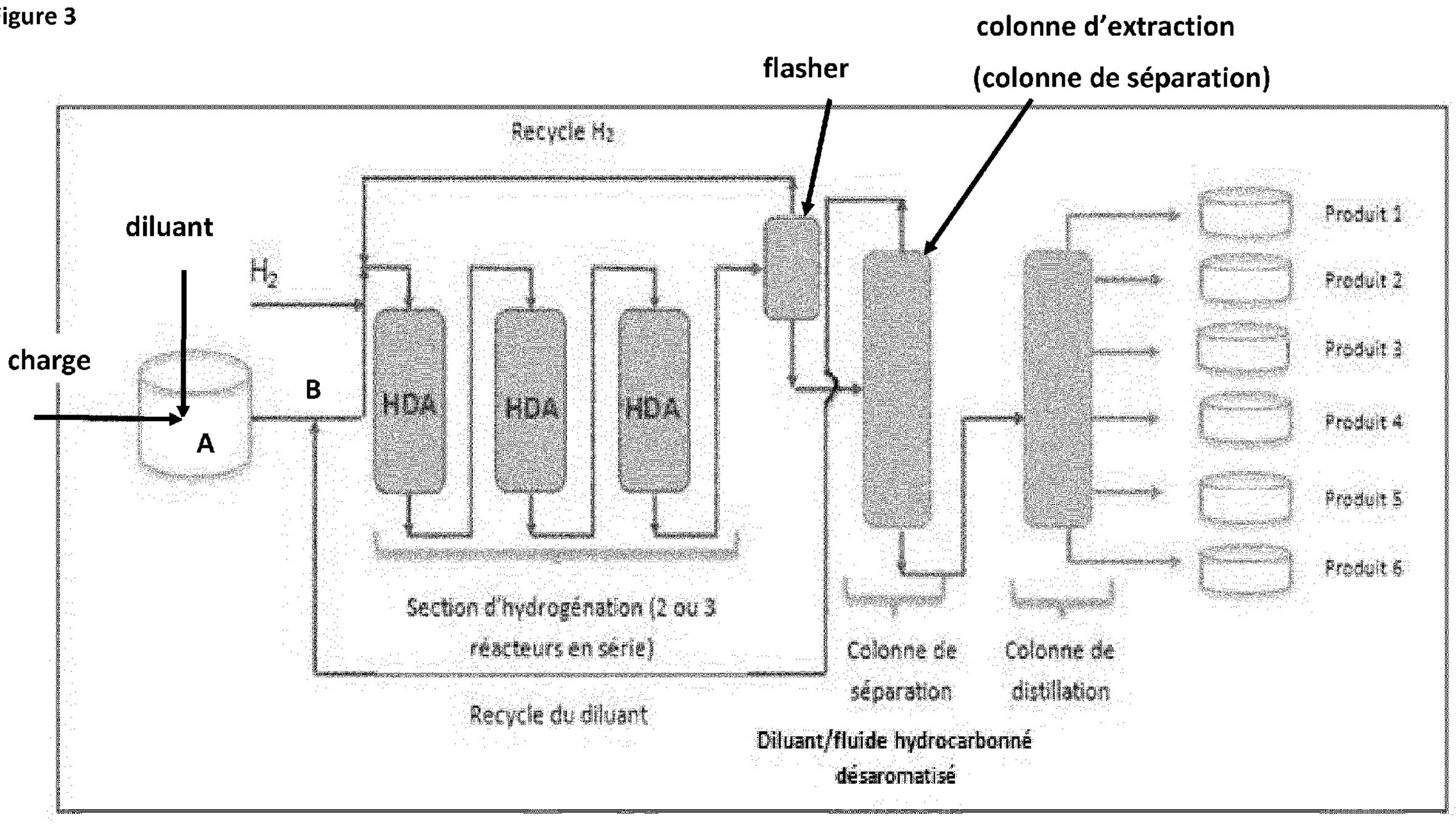

flasher
colonne d'extraction
(colonne de séparation)
Recycle H_2
diluant
H_2
charge
A
B
HDA
HDA
HDA
Produit 1
Produit 2
Produit 3
Produit 4
Produit 5
Produit 6
Section d'hydrogénation (2 ou 3 réacteurs en série)
Recycle du diluant
Colonne de séparation
Colonne de distillation
Diluant/fluide hydrocarbonné désaromatisé

Figure 4

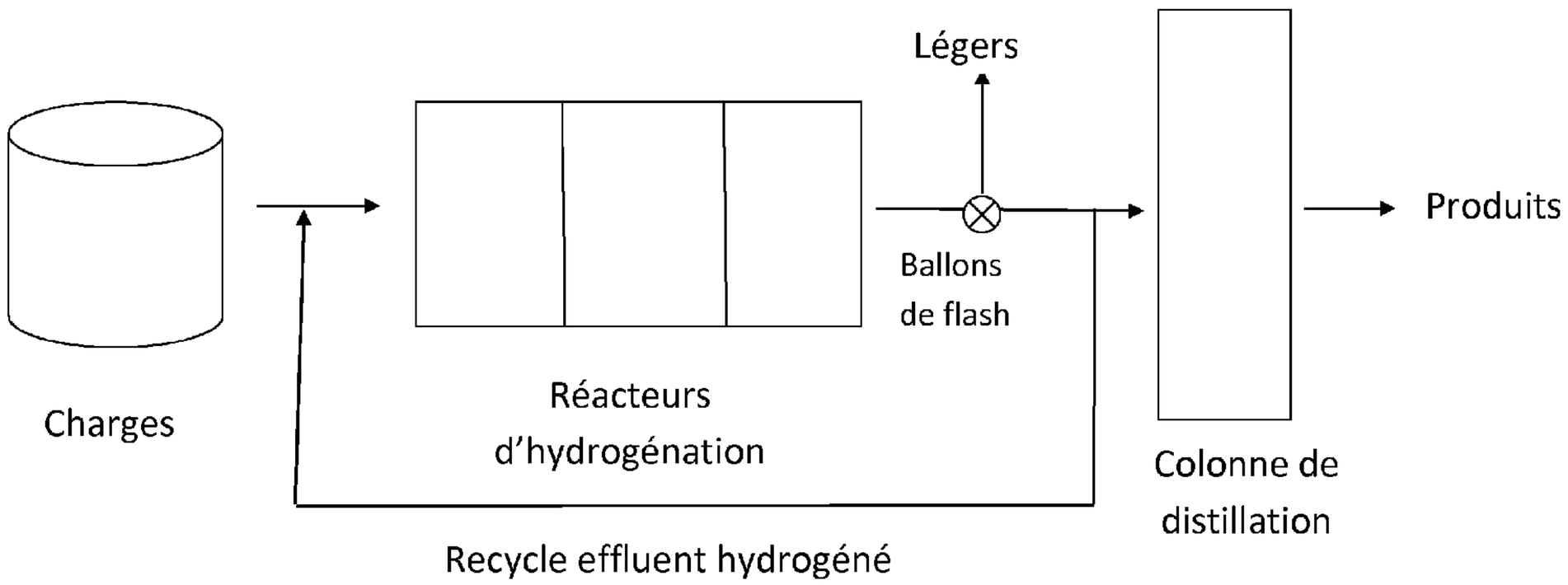
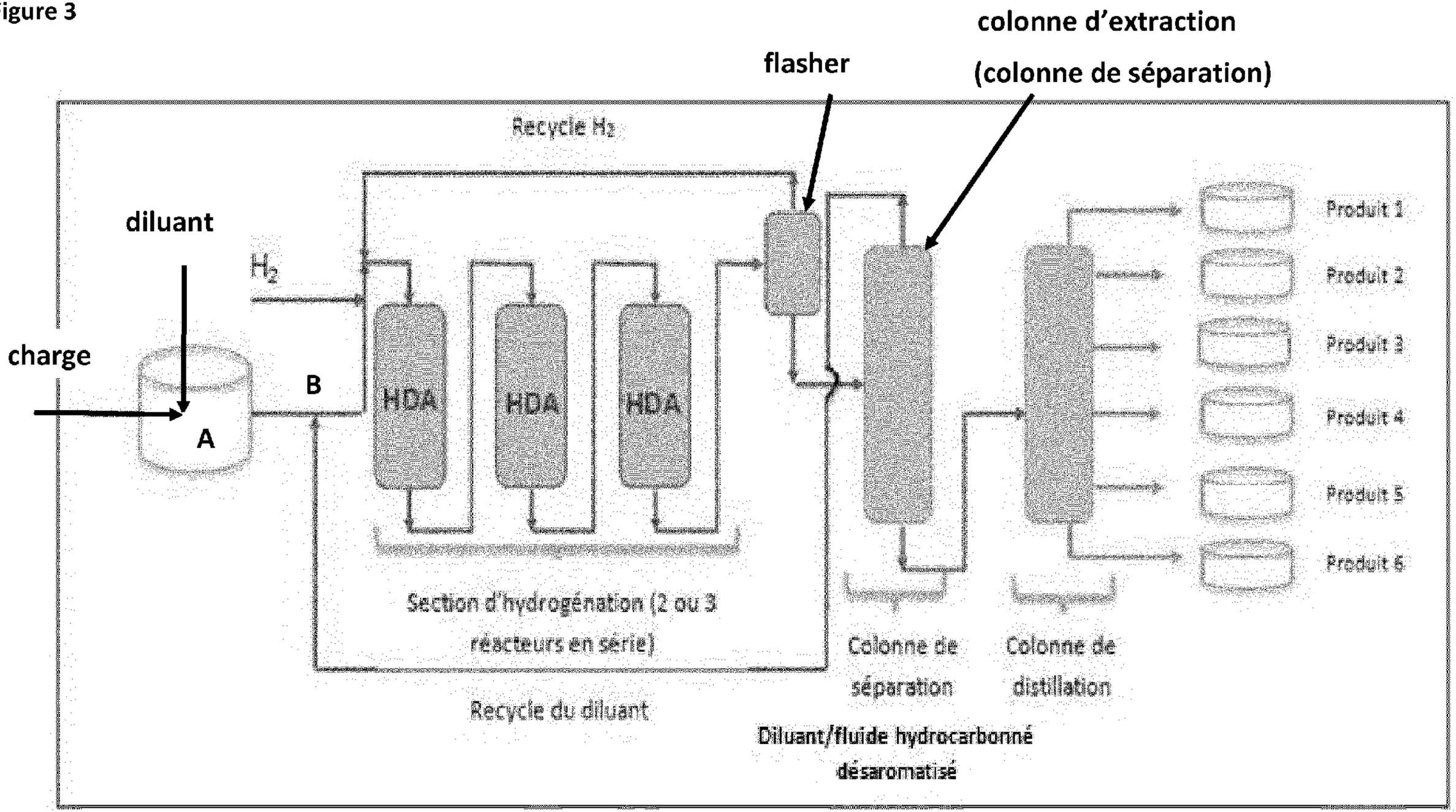

Légers
Produits
Ballons
de flash
Charges
Réacteurs
d'hydrogénation
Colonne de
distillation
Recycle effluent hydrogéné

Figure 3


colonne d'extraction
(colonne de séparation)
flasher
Recycle H_2
diluant
H_2
charge
B
A
HDA
HDA
HDA
Produit 1
Produit 2
Produit 3
Produit 4
Produit 5
Produit 6
Section d'hydrogénation (2 ou 3 réacteurs en série)
Recycle du diluant
Colonne de séparation
Colonne de distillation
Diluant/fluide hydrocarboné désaromatisé