



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
23.02.2005 Bulletin 2005/08

(51) Int Cl.7: **C10G 65/00**, C10G 65/06,
C10G 65/08, C10G 65/16,
C10G 69/06

(21) Numéro de dépôt: **04291954.8**

(22) Date de dépôt: **29.07.2004**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL HR LT LV MK

(72) Inventeurs:
• **Coupard, Vincent**
699120 Vaulx en Velin (FR)
• **Uzio, Denis**
69360 Simandres (FR)
• **Guillaume, Denis**
38200 Vienne (FR)

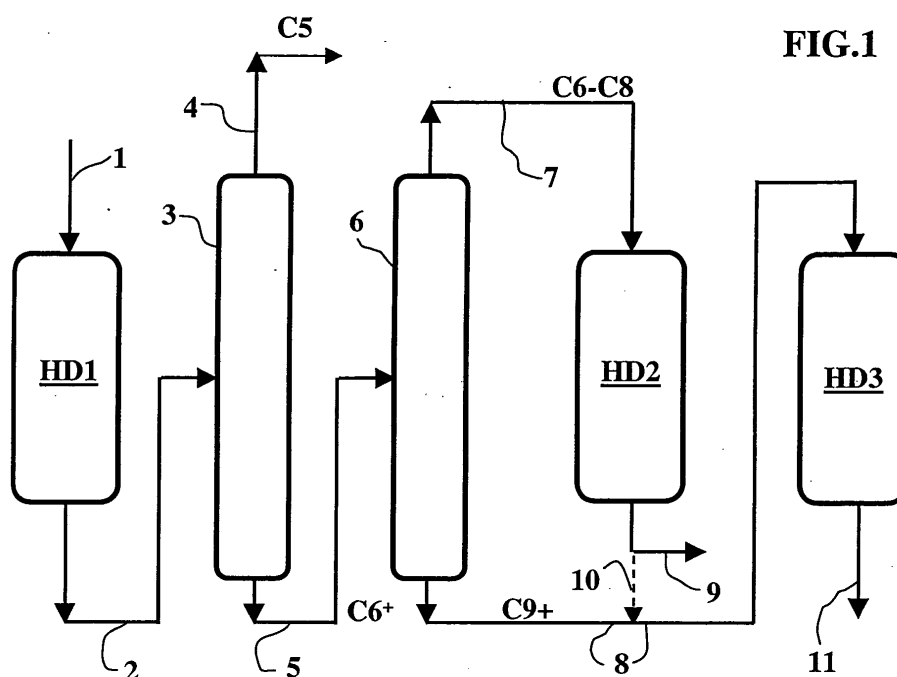
(30) Priorité: **19.08.2003 FR 0310028**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(54) **Procédé de traitement d'une fraction intermédiaire issue d'effluents de vapocraquage**

(57) Procédé de traitement d'effluents de vapocraquage, comprenant:

- la séparation d'une fraction intermédiaire comprenant de l'essence,
- un hydrotraitement de cette fraction intermédiaire dans une unité HD1,
- un fractionnement de l'effluent de HD1, pour produire une coupe C5 et une coupe C6+,
- un fractionnement de la coupe C6+, pour produire une coupe C6-C8 et une coupe C9+,
- un hydrotraitement de la coupe C6-C8,
- un hydrotraitement de la coupe C9+ pour saturer au moins 20% des aromatiques avec de l'hydrogène excédentaire, et obtenir un solvant, ou une coupe kérosène, ou gazole, ou fuel domestique.



Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'effluents de vapocraquage d'hydrocarbures. Le procédé de vapocraquage est un procédé pétrochimique bien connu, à la base de la production des grands intermédiaires, en particulier de l'éthylène et du propylène. Le vapocraquage produit, outre de l'éthylène et du propylène, des quantités importantes de coproduits moins valorisables, notamment de l'essence de pyrolyse aromatique, qui se trouve en quantité notable lorsque l'on craque du propane ou du butane, et plus encore lorsque l'on craque du naphta ou du gazole.

[0002] L'essence de pyrolyse brute est souvent hydrotraitée en deux étapes, avec un fractionnement intermédiaire pour produire typiquement une coupe C5, une coupe C6-C7-C8, et une coupe C9+.

[0003] Par définition, une coupe C_n est une coupe composée essentiellement d'hydrocarbures à n atomes de carbone, et une coupe C_n+ est une coupe composée essentiellement d'hydrocarbures à au moins n atomes de carbone.

[0004] La coupe C5 est généralement recyclée au vapocraqueur, la coupe C6-C7-C8, notée par la suite C6-C8 (composée essentiellement d'hydrocarbures à 6, 7, ou 8 atomes de carbone), utilisée comme base de production d'aromatiques, et la coupe C9+ utilisée comme base d'essence automobile. L'ensemble de la coupe C5+ ou C6+ peut également être utilisée comme base d'essence automobile, après avoir subi un premier hydrotraitement de dédiénisation (hydrogénation sélective). De façon typique, les hydrotraitements réalisés sur les fractions pouvant contenir des aromatiques sont réalisés en préservant au maximum ces aromatiques, dont la teneur n'est guère modifiée. Cette philosophie technique résulte des faits suivants:

- Soit on produit une coupe C6-C8 utilisée comme base de production d'aromatiques, et l'on a évidemment intérêt à préserver au maximum ces aromatiques,
- Soit on produit une coupe C6-C8, ou C5+, ou C6+ utilisée comme base d'essence, et il faut également préserver au maximum les aromatiques pour maximiser l'indice d'octane de l'essence.

[0005] Les essences de pyrolyse ont par ailleurs typiquement des teneurs en soufre élevées notamment celle de la coupe C9+ qui est souvent de l'ordre de 300 ppm poids. Or cette teneur en soufre devient incompatible avec l'évolution des normes sur la teneur en soufre maximale de l'essence qui tend à descendre en dessous de 50 ppm, ou 30 ppm voire 10 ppm poids.

[0006] La teneur en soufre élevée des essence de pyrolyse pose donc un problème technique délicat à l'industrie du vapocraquage, pour la valorisation de ces essences.

[0007] Trois voies sont actuellement mises en oeuvre ou envisagées pour faire face à cette situation, en particulier pour les vapocraqueurs existants:

1) Modifier les deux unités d'hydrotraitement existantes pour accroître fortement la désulfuration. Des catalyseurs de désulfuration adéquats existent, les plus utilisés étant principalement des catalyseurs à base de nickel et molybdène, ou nickel et tungstène ou cobalt et molybdène, sur support alumine.

2) rajouter une troisième unité de désulfuration finale sur la fraction vendue comme essence.

Ces deux voies conduisent à des investissements supplémentaires notables, sans gain sur la valorisation des produits, qui restent des bases d'essence de qualité assez médiocre. De plus, la désulfuration poussée s'accompagne d'une réduction limitée de la teneur en aromatiques, que l'on cherche à minimiser, mais qui reste défavorable pour l'indice d'octane de l'essence, et donc sa valorisation. Elle s'accompagne également d'une certaine réduction des oléfines, également défavorable pour l'indice d'octane de l'essence, et donc sa valorisation. La désulfuration poussée conduira donc à une perte de valorisation, par rapport à la situation actuelle.

3) céder la fraction essence telle que produite à une raffinerie de pétrole qui réalisera une désulfuration finale. Cette option conduit à une moins value importante sur le prix de l'essence ainsi cédée.

[0008] Le but de l'invention est de trouver une solution techniquement simple au problème précité, et ce en requérant une modification minimale ou nulle des unités existantes, et en permettant une valorisation élevée des produits.

[0009] L'invention propose à cet effet un procédé de traitement d'effluents de vapocraquage d'hydrocarbures, comprenant:

a) la séparation de ces effluents pour produire notamment une fraction intermédiaire comprenant la plus grande partie au moins (c'est à dire 50% poids au moins) de l'essence de pyrolyse comprise dans ces effluents, et composée dans sa plus grande partie au moins par des hydrocarbures ayant au moins 5 atomes de carbone et un point d'ébullition final inférieur à 310 °C,

b) un premier hydrotraitement de cette fraction intermédiaire dans une unité HD1,

c) un fractionnement d'une partie au moins de l'effluent de l'unité HD1, pour produire une coupe C5 et une coupe C6+,

d) un fractionnement d'une partie au moins de la coupe C6+, pour produire une coupe C6-C8 et une coupe C9+,

e) un deuxième hydrotraitement d'une partie au moins de la coupe C6-C8 dans une unité HD2, pour produire une coupe C6-C8 hydrotraitee,

f) un troisième hydrotraitement d'une charge comprenant une partie au moins de la coupe C9+, et optionnellement une partie au moins de la coupe C6-C8 ou de la coupe C6-C8 hydrotraitee, dans une unité HD3 pour saturer au moins 20%, généralement au moins 25%, et typiquement au moins 35% volume des aromatiques compris dans la charge de l'unité HD3 avec, en partie ou de préférence en totalité, de l'hydrogène excédentaire produit par ledit vapocraquage. On peut alors produire en sortie de HD3 au moins un produit final du groupe constitué par: les solvants comprenant moins de 5% volume d'aromatiques, les coupes kérosène, ou gazole, ou fuel domestique, ou les bases pour la fabrication de ces produits. Les produits de ce groupe ont une valorisation élevée, qui n'est pas liée au maintien d'une teneur élevée en aromatiques ni en oléfines, contrairement à l'essence pour laquelle l'indice d'octane, lié à la teneur en aromatiques et oléfines, est un paramètre essentiel. Il est donc possible d'obtenir des produits de haute valeur, sans pénalité pour la réduction d'aromatiques et d'oléfines, quel que soit le niveau de désulfuration recherché. Au contraire, la réduction notamment de la teneur en aromatiques augmente la qualité des produits considérés (pureté des solvants, point de fumée du kérosène, indice de cétane des gazoles, aptitude à la combustion du fuel domestique).

[0010] De façon préférée, on limite le débit de charge de l'unité HD3, et/ou le degré de saturation des aromatiques dans cette unité, pour que la consommation d'hydrogène dans HD3 soit inférieure ou égale à la quantité d'hydrogène excédentaire produit par le vapocraquage, et que l'hydrogène alimentant HD3 (et de préférence l'hydrogène alimentant HD1, HD2 et HD3) soit pourvu en totalité par cet hydrogène excédentaire.

[0011] L'invention permet donc, en s'éloignant de la philosophie technique conventionnelle consistant à préserver les aromatiques de l'essence de pyrolyse, d'utiliser l'hydrogène excédentaire du vapocraqueur pour changer le spectre des co-produits du vapocraqueur, et produire un ou plusieurs produits nouveaux de valorisation élevée, qui ne sont plus de l'essence, et qui suppriment le problème technique lié à la quantité de soufre contenue dans l'essence de pyrolyse.

[0012] On peut notamment produire en sortie de HD3 un solvant ou une base de solvant ayant au moins 60% volume de naphthènes, au plus 5%, et de préférence au plus 3 % volume d'aromatiques, et au plus 10 ppm poids

de soufre. On peut également produire en sortie de HD3 un kérosène ou un gazole léger ou une base de kérosène ou de gazole, ayant moins de 30%, ou moins de 20% volume d'aromatiques, au plus 300 ppm poids de soufre, et un intervalle de distillation (ASTM) compris à l'intérieur de l'intervalle [120°C-310°C]. On peut aussi produire un fuel domestique de teneur en d'aromatiques généralement inférieure à 50% volume, ou à 30% volume ou même à 20% volume, de teneur en soufre typiquement inférieure à 300 ppm poids, d'intervalle de distillation ASTM typiquement compris à l'intérieur de l'intervalle [120°C-310°C].

[0013] De préférence, l'unité HD3 utilise au moins un catalyseur comprenant du platine et du palladium déposés sur un support. On a trouvé en effet que de tels catalyseurs, utilisés en raffinerie, mais pas dans l'industrie du vapocraquage, se révélaient efficaces et compatibles avec les composés spécifiques présents dans les essences de pyrolyse.

[0014] De façon particulièrement avantageuse, l'unité HD3 utilise au moins un catalyseur comprenant de 0,1 à 0,30% poids de platine, et de 0,2 à 1% et de préférence de 0,4 à 0,7 % poids de palladium, déposés sur une alumine fluorée, comprenant de 1 à 5% poids de fluor. Ce catalyseur permet de fonctionner à de hautes vitesses spatiales horaires (VVH), comprises notamment entre 1 et 6 sur ces charges d'essences de pyrolyse. On peut aussi utiliser optionnellement, en lit de garde, ou en premier réacteur dans la même unité HD3, un catalyseur conventionnel, par exemple le LD 145, catalyseur au NiMo (Nickel/Molybdène) commercialisé par la société Axens. Enfin, on peut, notamment lorsqu'on ne recherche pas la production de solvants déaromatisés, utiliser dans HD3 des catalyseurs d'hydroraffinage conventionnels par exemple de type Ni-Mo, Co-Mo (par exemple les catalyseurs de type CoMo HR406, HR306C (commercialisés par Axens) avec un lit de garde de catalyseur de type NiMo LD145 (Commercialisé par Axens). On peut aussi utiliser dans un lit de garde un catalyseur saturant au moins partiellement les oléfines, par exemple un catalyseur d'hydrodésulfuration de type CoMo sur alumine. On peut saturer par exemple au moins 70%, ou au moins 90%, ou au moins 95% poids voire plus des oléfines présentes dans la charge de HD3. La teneur résiduelle en oléfines des produits issus de HD3, selon l'invention, notamment du solvant, ou kérosène, ou gazole, ou fuel domestique, ou base de l'un de ces produits, peut être réduite à moins de 5% poids, ou de façon préférée moins de 1% poids, ou de façon très préférée moins de 0,5% poids, voire sensiblement nulle.

[0015] Selon une variante de l'invention, explicitée ci-après, la fraction intermédiaire produite à l'étape a), et la charge de l'unité HD3 ne sont pas limitées à l'essence de pyrolyse, et peuvent avoir un point final ASTM compris entre 230 et 310 °C, et de préférence entre 250 et 280°C.

[0016] L'invention sera explicitée de façon plus préci-

se dans la description des figures 1 et 2.

La figure 1 représente la partie principale d'une installation selon le procédé de l'invention, cette partie principale représentant l'installation de traitement d'essence de pyrolyse, ou de la fraction intermédiaire comprenant de l'essence de pyrolyse. La partie amont permettant le fractionnement primaire des effluents de vapocraquage n'est pas représentée. La figure 1 est par ailleurs une représentation simplifiée, comprenant des unités d'hydrotraitement qui n'ont pas été détaillées (notamment les recyclages éventuels de charge hydrotraitée, et les appoints d'hydrogène ne sont pas représentés).

La figure 2 représente une représentation plus détaillée d'une unité d'hydrotraitement de l'installation de la figure 1.

[0017] Selon la figure 1, la charge, appelée également fraction intermédiaire, selon l'invention, est alimentée par la ligne 1 et traitée dans une unité d'hydrotraitement HD1 pour réaliser notamment une dédiénisation préalable. La charge dédiénisée circule par la ligne 2 et est fractionnée dans une colonne de distillation 3 en une fraction C5 circulant par la ligne 4, typiquement recyclée au vapocraquage, et une coupe C6+ circulant par la ligne 5. Cette coupe C6+ est fractionnée dans la colonne de distillation 6 en une fraction C6-C8 (C6-C7-C8), alimentant par la ligne 7 une deuxième unité d'hydrotraitement HD2 qui réalise une désulfuration poussée de la coupe C6-C8, et une conversion profonde des oléfines. On peut par exemple utiliser un catalyseur de type LD 265 commercialisé par la société Axens. La coupe C6-C8 traitée, évacuée par la ligne 9 peut avoir par exemple moins de 1 ppm poids de soufre et moins de 50 ppm poids d'oléfines. On cherche généralement à minimiser la perte en aromatiques dans l'unité HD2, pour maximiser leur récupération ultérieure. La coupe C9+ sortant du fond de la colonne 6 par la ligne 8 alimente alors une troisième unité d'hydrotraitement HD3 pour produire une coupe désulfurée à basse teneur en aromatiques évacuée par la ligne 11. La coupe produite est selon l'invention typiquement soit un kérosène ou un gazole, (ou une base de kérosène ou gazole), dont la teneur en aromatiques est inférieure à 30% volume, généralement inférieure à 20% volume, soit un solvant ou une base de solvant, de teneur en aromatiques est inférieure à 5% volume. Lorsque la coupe produite est un solvant (ou base de solvant), celui-ci peut éventuellement comprendre des quantités substantielles d'hydrocarbures en C6-C8 alimentés également à l'unité HD3 via la ligne 10. La coupe produite en sortie de HD3 peut également être un fuel domestique, ou une base de fuel domestique, de teneur en aromatiques typiquement inférieure à 50% volume, généralement inférieure à 30% volume, ou même inférieure à 20% volume.

[0018] Selon la figure 2, représentant de façon plus détaillée l'unité d'hydrotraitement HD3, la coupe C9+ alimentée par la ligne 8 est additionnée d'une fraction recyclée de produit hydrotraité, circulant dans la ligne 8f, et d'un courant de gaz de recyclage riche en hydrogène, circulant dans la ligne 8c. Ce courant comprend de l'hydrogène d'appoint alimenté par une ligne non représentée. Le courant global issu du mélange alimente alors le réacteur d'hydrotraitement R3. L'effluent de R3 circule dans la ligne 8a ou il est refroidi par des moyens non représentés, et rentre dans le ballon séparateur S3. Le gaz séparé dans S3 est principalement recyclé par la ligne 8c, une fraction étant purgée par la ligne 8d. Le produit liquide issu de S3 circule dans la ligne 8b, pour être partiellement recyclé par la ligne 8e et partiellement évacué par la ligne 11. Le produit hydrotraité évacué par la ligne 11, qui peut typiquement être un solvant, ou une coupe ou base de kérosène ou gazole ou fuel domestique, est typiquement stabilisé (dans des moyens non représentés) avant son stockage, pour éliminer des fractions légères et de l'H₂S. Une partie du liquide recyclé dans la ligne 8e est injecté en inter-lits dans le réacteur R3, comme liquide de trempe.

[0019] Selon l'invention, l'unité HD3 comprend au moins un catalyseur permettant d'atteindre de façon très efficace, dans une seule unité les spécifications en soufre et aromatiques recherchées.

[0020] Selon l'une des variantes de l'invention, le catalyseur de l'unité HD3 comprend notamment au moins un lit de catalyseur au platine/palladium sur un support de type alumine fluorée. Le support peut être composé essentiellement d'alumine gamma et comprendre de 1 à 10, de préférence entre 1 et 7, et de façon très préférée entre 3 et 5% poids de fluor. L'unité HD3 peut donc comprendre un tel catalyseur sur support d'alumine fluorée, disposé selon un ou plusieurs lits, et optionnellement un premier lit, ou lit de garde avec un catalyseur conventionnel de type Ni/Mo agissant en prétraitement.

[0021] Ce catalyseur au platine/palladium peut comprendre de préférence entre 0,10 et 0,30%, de façon préférée entre 0,15 et 0,30%, et de façon très préférée entre 0,20 et 0,30% poids de platine, ainsi que généralement de 0,2 à 1,0%, et de préférence entre 0,4 et 0,7% poids de palladium. Le rapport molaire palladium sur platine peut notamment être compris entre 3 et 8, de préférence entre 3,5 et 6.

[0022] Selon une autre variante de l'invention, le point final de la coupe traitée est modifié, et augmenté par rapport à une coupe conventionnelle d'essence de pyrolyse, dont le point final est souvent compris entre 205 et 220°C. Le point final de la coupe traitée peut, dans cette variante de l'invention, être plus élevé du fait que la coupe C9+ est alors typiquement destinée à être transformée en d'autres produits que de l'essence. En effet, certains solvants, ainsi que des fractions kérosène, gazole ou fuel domestique, peuvent avoir des points de distillation finaux (distillation ASTM) supérieurs à 220°C.

[0023] La fraction traitée peut donc être une fraction longue allant au delà de l'essence, ayant un point de distillation final supérieur à 220°C, par exemple compris entre 230 et 310 °C, notamment entre 240 et 280 °C. Ceci peut être obtenu en modifiant, lors du fractionnement des effluents de vapocraquage dans la distillation primaire, le point de coupe entre la fraction essence et la fraction fuel de pyrolyse, pour laisser des fractions bouillant au dessus de 220°C environ dans la fraction dite "essence", qui devient une fraction intermédiaire "essence + distillat moyen".

[0024] On peut donc réduire de 5 à 50 %, et souvent de 10 à 40% la quantité de fuel de pyrolyse produite. Ceci est intéressant lorsqu'on craque du naphta ou des condensats, et plus encore lorsqu'on craque des charges plus lourdes.

[0025] Le procédé selon l'invention permet donc de produire notamment un ou plusieurs des produits suivants:

- un solvant (ou une base de solvant), d'intervalle de distillation ASTM typiquement compris à l'intérieur, environ, de l'intervalle [65°C-250°C], ou de l'intervalle [90°C-240°C] ou de l'intervalle [130°C-230°C], de taux d'aromatiques très bas, généralement inférieur à 5% volume, ou à 3% volume ou même à 1% volume, de teneur en soufre typiquement inférieure à 10 ppm poids, voire à 5 ppm ou même à 1 ppm.
- un kérosène ou un gazole (ou une base de kérosène ou de gazole), d'intervalle de distillation ASTM typiquement compris à l'intérieur de l'intervalle [120°C-310°C], ou de l'intervalle [130°C-280°C], ou de l'intervalle [140°C-250°C], de taux d'aromatiques très bas, généralement inférieur à 30% volume, ou même à 20% volume, de teneur en soufre typiquement inférieure à 300 ppm poids, notamment inférieure à 50 ppm poids, voire inférieure à 10 ppm poids,
- un fuel domestique (ou une base de fuel domestique), d'intervalle de distillation ASTM typiquement compris à l'intérieur de l'intervalle [120°C-310°C], ou de l'intervalle [130°C-280°C], ou de l'intervalle [140°C-250°C], de taux d'aromatiques généralement inférieur à 50% volume, ou à 30% volume ou même à 20% volume, de teneur en soufre typiquement inférieure à 300 ppm poids, notamment inférieure à 50 ppm poids.

[0026] Ces produits sont destinés aux utilisations explicitées et ne sont donc ni des bases d'essence, ni des produits destinés à être vendus pour être transformés en bases d'essence, - par exemple par désulfuration complémentaire. Cette production nouvelle nécessite un investissement, mais permet d'avoir des débouchés nouveaux et importants, pour des produits de valorisa-

tion élevée, pour lesquels une réduction notable de la teneur en aromatiques et oléfines ne présente pas d'inconvénients, et est même souhaitable, et peut typiquement être obtenue grâce à l'hydrogène excédentaire du vapocraqueur.

EXEMPLES :

[0027] Les exemples suivants explicitent, de façon non limitative, des catalyseurs et conditions opératoires utilisables dans le procédé selon l'invention :

Exemple 1 :

Charge traitée :

[0028] On fractionne des effluents de vapocraquage de naphta dans une installation de traitement de ces effluents, comprenant une distillation primaire, pour produire notamment une coupe d'essence de pyrolyse, comprenant la coupe C5 et des hydrocarbures plus lourds jusqu'à un point final ASTM de 210°C.

[0029] Cette coupe est la "fraction intermédiaire" du procédé selon l'invention, et possède les caractéristiques suivantes:

Intervalle de distillation ASTM : 20 - 219 °C

Densité : 0,82

Teneur en soufre : 400 ppm poids

Composition (%poids) :

mono-aromatiques: 65%

di-aromatiques: 1%

di-oléfines (composés diéniques): 15%

mono-oléfines: 6%

composés saturés: solde.

[0030] Cette charge d'essence de pyrolyse est traitée selon le schéma de procédé décrit à la figure 1. La charge alimentée à l'unité d'hydrotraitement HD3 est la charge C9+, sans apport de coupe C6/C8 provenant de HD2, la ligne 10 n'étant pas utilisée.

Catalyseur et conditions opératoires de la première unité d'hydrotraitement HD1:

[0031] Catalyseur : catalyseur de type palladium sur alumine, comprenant 0,30% poids de palladium.

[0032] Le catalyseur est disposé en deux lits dans un réacteur, avec un dispositif permettant d'injecter un fluide destiné notamment à refroidir le mélange réactionnel

entre les deux lits.

Température de sortie réacteur: 110°C

Pression sortie réacteur: 3,0 MPa

VVH (vitesse spatiale horaire): 2,4 h⁻¹

[0033] Taux d'hydrogène (gaz total entrée réacteur) : 90 Nm³ d'hydrogène / m³ de charge. Le gaz non consommé est séparé puis envoyé comme appoint à la deuxième unité HD2.

[0034] Taux de recycle de la charge : 2 (on recycle 2 volumes de produit hydrotraité sortant de HD1 pour un volume de charge fraîche alimentée à HD1, pour limiter l'augmentation de température due à l'exothermicité de la réaction).

Catalyseur et conditions opératoires de la deuxième unité d'hydrotraitement HD2:

[0035] Catalyseur : 2 lits de catalyseur sont utilisés. Le premier lit contient un catalyseur de type Ni/Mo sur alumine: LD 145, commercialisé par la société AXENS. Le second lit contient un catalyseur de type Co/Mo sur alumine: HR 306 C, commercialisé par la société AXENS.

Température de sortie réacteur : 300 °C

Pression sortie réacteur 2,5 MPa

VVH (vitesse spatiale horaire): 2 h⁻¹

[0036] Taux d'hydrogène d'appoint : 40 Nm³/m³ de charge, taux de recycle d'hydrogène 400 Nm³/m³ gaz. Aucun refroidissement intermédiaire n'est réalisé.

Catalyseur et conditions opératoires de la troisième unité d'hydrotraitement HD3:

[0037] On effectue un traitement poussé de la charge de HD3, pour obtenir en une seule étape une coupe à très basse teneur en aromatiques, ayant les spécifications d'un solvant commercial.

La charge de HD3 a la composition suivante:

Intervalle de distillation ASTM : 145 - 218 °C

Densité : 0,9

Teneur en soufre : 500 ppm poids

Composition : 53 % poids d'aromatiques dont 3 % de diaromatiques, 35% d'oléfines, le reste étant des composés saturés.

Catalyseur : de type platine/palladium sur alumine fluorée, contenant en % poids: 0,2% de platine; 0,4% de palladium; 1,1% de chlore; 4,0% de fluor.

[0038] Des méthodes de préparation de catalyseurs de type platine/palladium sur alumine fluorée sont décrites dans la demande de brevet européen EP 1 099 477 A1.

Température d'entrée du réacteur : 290°C,

Température de sortie du réacteur : 330 °C,

Pression sortie réacteur : 4,0 MPa

VVH: 2 h⁻¹

[0039] Taux d'hydrogène de recyclage incluant l'hydrogène d'appoint (gaz total riche en hydrogène: entrée + trempe) : 400 Nm³/m³ de charge de l'unité HD3.

[0040] Taux de recyclage de l'unité : 5 (recyclage d'effluent liquide en ratio massique par rapport à la charge). 90% du recyclage est mélangé avec la charge, et 10% est injecté en inter-lits catalytiques afin d'ajuster le profil thermique. Le recyclage de liquide est en effet rendu nécessaire par la chaleur dégagée durant l'hydrogénation.

[0041] Les résultats après hydrotraitement dans l'unité HD3 sont les suivants :

On obtient un solvant de teneur en aromatiques égale à 5% volume, et d'intervalle de distillation: 143 - 208 °C.

Teneur en soufre du solvant : <10 ppm poids.

Exemple 2 :

[0042] On reproduit l'exemple 1 mais avec une charge longue, de point final ASTM 250 °C. Ceci est obtenu en modifiant les paramètres opératoires du traitement des effluents de vapocraquage, pour que le fractionnement laisse avec l'essence de pyrolyse des fractions un peu plus lourdes que l'essence.

[0043] On peut notamment utiliser une température un peu plus élevée dans la tour de fractionnement primaire et/ou augmenter un peu le stripage.

[0044] On peut alors augmenter la fraction C9+ alimentant HD3, et utiliser, avec le même catalyseur, des conditions plus douces que dans l'exemple 1, notamment:

Température d'entrée du réacteur : 290 °C,

Température de sortie du réacteur : 330 °C,

Pression sortie réacteur : 4,0 MPa

VVH : 4 h⁻¹

[0045] Taux d'hydrogène de recycle incluant l'hydrogène d'appoint (gaz total riche en hydrogène: entrée + trempe) : 400 Nm³/m³ de charge de l'unité HD3.

[0046] Taux de recyclage (recyclage d'effluent liquide avec la charge et en inter-lits afin d'ajuster le profil thermique) : 3 en masse, dont 0,45 en inter-lits.

[0047] Les résultats après hydrotraitement dans l'unité HD3 sont les suivants :

Teneur en aromatiques du produit obtenu: 19,5% volume.

Intervalle de distillation ASTM: 144 - 241 °C

Teneur en soufre : <10 ppm poids.

[0048] On peut ainsi obtenir une base de kérosène, de gazole ou de fuel domestique, et réduire la production de fuel de pyrolyse.

[0049] L'invention pourra également utiliser d'autres catalyseurs d'hydrotraitement, et/ou d'autres conditions opérations opératoires, ou autres caractéristiques non décrites mais évidentes pour l'homme du métier.

Revendications

1. Procédé de traitement d'effluents de vapocraquage d'hydrocarbures, comprenant:

a) la séparation de ces effluents pour produire une fraction intermédiaire comprenant la plus grande partie au moins de l'essence de pyrolyse comprise dans ces effluents, et composée pour sa plus grande partie de composés ayant au moins 5 atomes de carbone et un point d'ébullition final inférieur à 310 °C,

b) un premier hydrotraitement de cette fraction intermédiaire dans une unité HD1,

c) un fractionnement d'une partie au moins de l'effluent de l'unité HD1, pour produire une coupe C5 et une coupe C6+,

d) un fractionnement d'une partie au moins de la coupe C6+, pour produire une coupe C6-C8 et une coupe C9+,

e) un deuxième hydrotraitement d'une partie au moins de la coupe C6-C8 dans une unité HD2, pour produire une coupe C6-C8 hydrotraitée,

f) un troisième hydrotraitement d'une charge comprenant une partie au moins de la coupe C9+, et optionnellement une partie au moins de

la coupe C6-C8 ou de la coupe C6-C8 hydrotraitée, dans une unité HD3 pour saturer au moins 20% volume des aromatiques compris dans la charge de l'unité HD3 avec, en partie ou en totalité, de l'hydrogène excédentaire produit par ledit vapocraquage,

et produire en sortie de HD3 au moins un produit final du groupe constitué par les solvants comprenant moins de 5% d'aromatiques, les coupes kérosène, ou gazole, ou fuel domestique, ou les bases pour la fabrication de ces produits.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on limite le débit de charge de l'unité HD3, et/ou le degré de saturation des aromatiques dans cette unité, pour que la consommation d'hydrogène dans HD3 soit inférieure ou égale à la quantité d'hydrogène excédentaire produit par le vapocraquage, et que l'hydrogène alimentant HD3 soit pourvu en totalité par cet hydrogène excédentaire.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel on produit en sortie de HD3 un solvant ou une base de solvant ayant au moins 60% volume de naphthènes, au plus 5% volume d'aromatiques, et au plus 10 ppm poids de soufre.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel on produit en sortie de HD3 un kérosène ou un gazole ou une base de kérosène ou de gazole ayant moins de 30% volume d'aromatiques, au plus 300 ppm poids de soufre, et un intervalle de distillation ASTM compris à l'intérieur de l'intervalle [120°C-310°C].

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel on produit en sortie de HD3 un fuel domestique ou une base de fuel domestique ayant moins de 50% volume d'aromatiques, au plus 300 ppm poids de soufre, et un intervalle de distillation ASTM compris à l'intérieur de l'intervalle [120°C-310°C].

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'unité HD3 utilise au moins un catalyseur comprenant du platine et du palladium déposés sur un support.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel L'unité HD3 utilise au moins un catalyseur comprenant de 0,10 à 0,30 % poids de platine et de 0,2 à 1 % poids de palladium déposés sur une alumine fluorée, comprenant de 1 à 5 % poids de fluor.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la fraction intermédiaire produite à l'étape a), et la charge de l'unité HD3 ont un point final ASTM compris entre 230 et 310°C.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit produit final a une teneur en oléfines inférieure à 1% poids.

10. Produit final du groupe constitué par les solvants comprenant moins de 5% d'aromatiques, les coupes kérosène, ou gazole, ou fuel domestique, ou les bases pour la fabrication de ces produits, ce produit final ayant été obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 9.

5

10

15

20

25

30

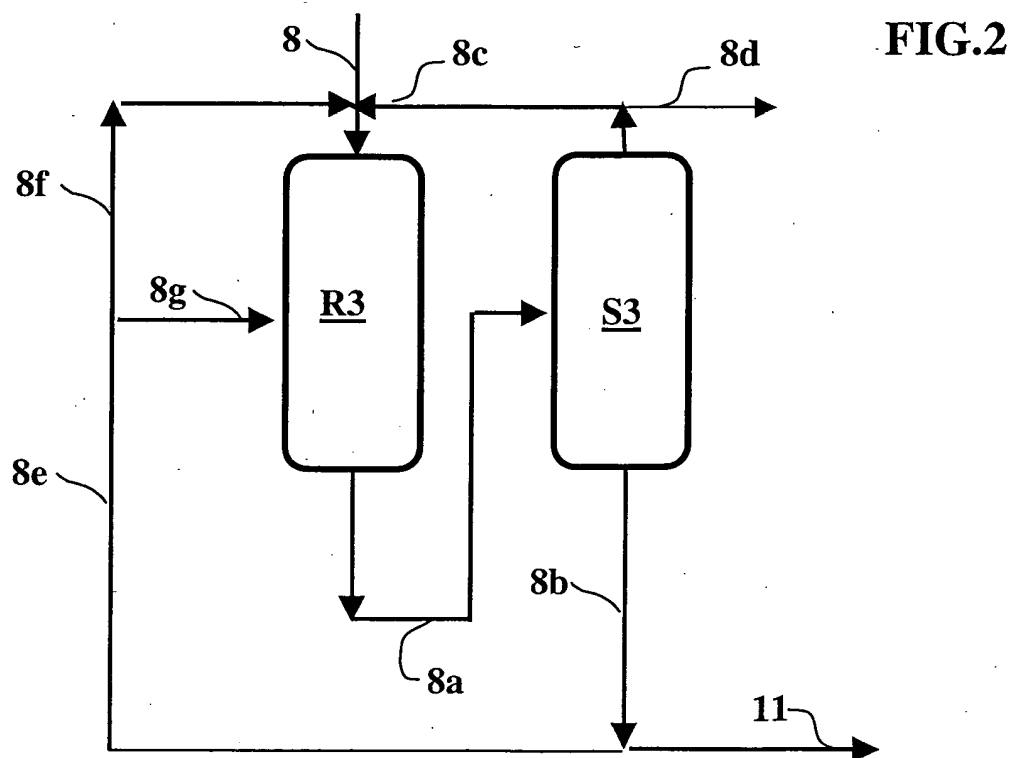
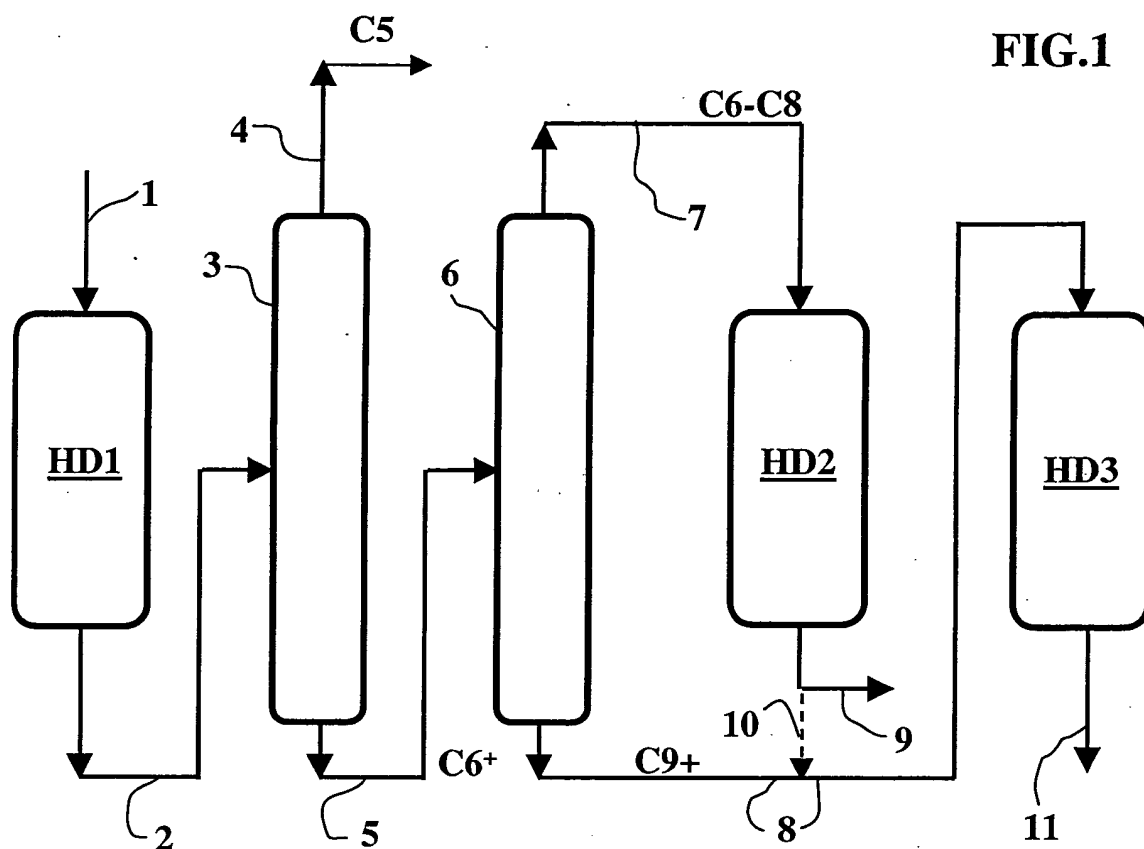
35

40

45

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 29 1954

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 4 244 808 A (LANG UDO ET AL) 13 janvier 1981 (1981-01-13)	1-9	C10G65/00
X	* colonne 5, ligne 5 - colonne 6, ligne 30; revendications 1,3,12,13; figure 4 *	10	C10G65/06
	-----		C10G65/08
A	FR 1 315 477 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 18 janvier 1963 (1963-01-18) * le document en entier *	1-9	C10G65/16
	-----		C10G69/06
A	US 3 271 297 A (HANS-JOACHIM MULLER ET AL) 6 septembre 1966 (1966-09-06) * le document en entier *	1-9	

A	US 4 138 325 A (BEUTHER HAROLD ET AL) 6 février 1979 (1979-02-06) * revendications 1,2; figure 1 *	1-9	

A	US 2003/141220 A1 (O'REAR DENNIS J ET AL) 31 juillet 2003 (2003-07-31)	1-9	
X	* revendication 41; figure 1 *	10	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		3 novembre 2004	Deurinck, P
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 03.02 (P04C02)

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

EP 04 29 1954

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.

03-11-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4244808	A	13-01-1981	DE 2840986 A1	03-04-1980
			FR 2436811 A1	18-04-1980
			IT 1123730 B	30-04-1986
			JP 55089391 A	05-07-1980
FR 1315477	A	18-01-1963	US 3394199 A	23-07-1968
			DE 1443758 A1	31-10-1968
US 3271297	A	06-09-1966	DE 1183072 B	10-12-1964
			GB 953747 A	02-04-1964
US 4138325	A	06-02-1979	AUCUN	
US 2003141220	A1	31-07-2003	GB 2386904 A	01-10-2003
			NL 1022552 C2	03-08-2004
			NL 1022552 A1	04-08-2003
			WO 03064022 A1	07-08-2003

EPO FORM P0480

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