

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 849 350 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
13.04.2005 Bulletin 2005/15

(51) Int Cl.7: **C10G 65/08**

(21) Numéro de dépôt: **97402996.9**

(22) Date de dépôt: **10.12.1997**

(54) **Procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré**

Verfahren zur Umwandlung von Gasöl zur Herstellung eines desaromatisierten und entschwefelten Brennstoffes mit hoher Cetanzahl

Process for the transformation of gas-oils in order to produce dearomised and desulphurised high cetane carburants

(84) Etats contractants désignés:
DE ES GB IT NL SE

(30) Priorité: **20.12.1996 FR 9615929**

(43) Date de publication de la demande:
24.06.1998 Bulletin 1998/26

(73) Titulaire: **Institut Français du Pétrole**
92500 Rueil Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:

- **Morel, Frédéric**
69340 Francheville (FR)
- **Delhomme, Henri**
69110 Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)
- **George-Marchal, Nathalie**
75005 Paris (FR)

(56) Documents cités:

US-A- 4 225 461 **US-A- 4 875 992**
US-A- 5 110 444

EP 0 849 350 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Elle concerne plus particulièrement la fabrication d'un carburant pour moteur à allumage par compression. Dans ce domaine, l'invention concerne un procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré.

[0002] Actuellement les coupes gazole qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues du procédé de craquage catalytique contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, de composé azotés et de composés soufrés. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés le carburant utilisable dans les moteurs doit contenir une quantité de soufre inférieure à environ 500 partie par million en poids (ppm). Dans certains pays, il n'y a pas pour l'instant de normes imposant une teneur maximale en aromatiques et en azote. On constate cependant que plusieurs pays ou états, à l'instar de la Suède et de la Californie, envisagent de limiter la teneur en aromatiques à une valeur inférieure à 20 % en volume, voire même inférieure à 10 % en volume et certains experts pensent même que cette teneur pourrait être limitée à 5 % en volume. En Suède en particulier, certaines classes de carburant diesel doivent déjà répondre à des spécifications très sévères. C'est ainsi que dans ce pays le carburant diesel de classe II ne doit pas contenir plus de 50 ppm de soufre et plus de 10 % en volume de composés aromatiques et celui de classe I plus de 10 ppm de soufre et de 5 % en volume de composés aromatiques. Actuellement en Suède le carburant diesel de classe III doit contenir moins de 500 ppm de soufre et moins de 25 % en volume de composés aromatiques. Des limites similaires sont également à respecter pour la vente de ce type de carburant en Californie.

[0003] Pendant ce temps, les motoristes de plusieurs pays font pression pour que les législations obligent les pétroliers à produire et à vendre un carburant dont l'indice de cétane a une valeur minimum. Actuellement, la législation française exige un indice de cétane minimum de 49, mais il est prévisible que dans un futur proche cet indice minimum soit d'au moins 50 (comme cela est déjà le cas pour le carburant de classe I en Suède) et même vraisemblablement d'au moins 55 et plus vraisemblablement compris entre 55 et 70.

[0004] De nombreux spécialistes envisagent sérieusement la possibilité d'avoir dans le futur une norme imposant une teneur en azote inférieure par exemple à environ 200 ppm et même certainement inférieure à 100 ppm. En effet une faible teneur en azote permet une meilleure stabilité des produits et sera généralement recherchée aussi bien par le vendeur du produit que par le fabricant.

[0005] Le brevet US 5,110,444 présente un procédé d'hydrotraitement de distillats moyens pour produire un produit à faible teneur en soufre et aromatiques. Le procédé met en oeuvre trois zones réactionnelles en série, deux pour la désulfuration et une pour l'hydrogénation, traversées par un unique flux d'hydrogène. La première zone comprend un lit fixe de catalyseur à base de métal non noble (cobalt, molybdène, nickel et tungstène), la deuxième et la troisième zones mettent en oeuvre un lit fixe de catalyseur à base de métal du groupe du platine. Cependant bien que le produit obtenu ait une bases teneur en soufre et en aromatiques, des sous-produits de type C2-C4 entravent l'efficacité du procédé en diminuant son rendement.

[0006] Il est donc nécessaire de mettre au point un procédé fiable et efficace permettant d'obtenir à partir de coupes gazole classiques de distillation directe ou provenant du craquage catalytique (coupe LCO) ou d'un autre procédé de conversion (coking, viscoréduction (visbreaking), hydroconversion de résidu etc.) un produit ayant des caractéristiques améliorées aussi bien en ce qui concerne l'indice de cétane que les teneurs en aromatiques, en soufre et en azote. Il est particulièrement important, et c'est là l'un des avantages du procédé de la présente invention, de produire le minimum de composés hydrocarbonés gazeux et de pouvoir avoir un effluent directement et intégralement valorisable en tant que coupe carburant de très haute qualité. Par ailleurs, le procédé de la présente invention permet une production sur une durée de temps importante sans qu'il y ait nécessité de régénérer les catalyseurs employés, qui ont l'avantage d'être très stables dans le temps.

[0007] Dans sa formulation la plus large, la présente invention concerne donc un procédé de transformation d'une coupe gazole pour produire un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré en au moins deux étapes successives. Elle concerne aussi le carburant obtenu par ledit procédé.

[0008] De façon plus précise, la présente invention concerne un procédé de transformation d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré comprenant les étapes suivantes :

- a) au moins une première étape dite de désulfuration et de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et

b) au moins une deuxième étape subséquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait passer au moins une partie, et de préférence la totalité, du produit qui est issu de la première étape, au moins en partie, et de préférence en totalité désulfuré et déazoté et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant, sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20%, et au moins un halogène.

[0009] Avantageusement, selon le procédé, l'hydrogène est introduit au niveau de chacune des première et deuxième étape, et est éventuellement recyclé au niveau des première et deuxième étapes, indépendamment entre elles, ce qui signifie qu'il n'y a pas de gestion commune des gaz issus desdites étapes.

De préférence, selon le procédé, l'effluent issu de la première étape est soumis à un strippage à la vapeur d'eau de façon à séparer au moins en partie la phase gazeuse, qui pourra être traitée et éventuellement recyclée au moins en partie au niveau de ladite étape. Au moins une partie du produit issu du strippage est soumise à la deuxième étape du procédé selon l'invention.

L'effluent sortant de la dernière étape de préférence, est strippé à la vapeur, passe avantagement dans un coalesceseur et est éventuellement séché.

[0010] Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les conditions opératoires des étapes a) et b) sont choisies en fonctions des caractéristiques de la charge qui peut être une coupe gazole de distillation directe, une coupe gazole provenant du craquage catalytique ou une coupe gazole provenant du coking ou de la viscoréduction (visbreaking) de résidus ou un mélange de deux ou plus de ces coupes de manière à obtenir un produit contenant moins de 100 ppm de soufre et moins de 200 ppm, ou mieux de 50 ppm d'azote et les conditions de l'étape b) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 10 % en volume de composés aromatiques. Ces conditions pourront être sévères de manière à obtenir après la deuxième étape un carburant contenant moins de 5 % en volume de composés aromatiques, moins de 50 ppm voire moins de 10 ppm de soufre, moins de 20 ppm, voire moins de 10 ppm d'azote et ayant un indice de cétane d'au moins 50 et même d'au moins 55 et le plus souvent compris entre 55 et 60.

[0011] Pour obtenir de tels résultats les conditions de l'étape a) comprennent une température d'environ 300 °C à environ 450 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,1 à environ 10 et de préférence 0,1 à 4 et celle de l'étape b) une température d'environ 200 °C à environ 400 °C, une pression totale d'environ 2 MPa à environ 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,5 à environ 10.

[0012] Lorsque l'on souhaite rester dans une gamme de pression relativement basse tout en souhaitant obtenir d'excellents résultats il est possible d'effectuer une première étape a1) dans des conditions permettant de réduire la teneur en soufre du produit à une valeur d'environ 500 à 800 ppm puis d'envoyer ce produit dans une étape a2) subséquente dans laquelle les conditions seront choisies pour ramener la teneur en soufre à une valeur inférieure à environ 100 ppm, de préférence inférieure à environ 50 ppm et le produit issu de cette étape a2) est alors envoyé à l'étape b). Dans cette forme de réalisation les conditions de l'étape a2) sont identiques voire de préférence plus douces que lorsque, pour une charge donnée on opère en une seule étape a), puisque le produit envoyé dans cette étape a2) a déjà une teneur fortement réduite en soufre. Dans cette forme de réalisation le catalyseur de l'étape a1) peut être un catalyseur classique de l'art antérieur tel que par exemple celui décrit dans le texte des demandes de brevet au nom de la demanderesse FR-A-2197966 et FR-A-2538813 et celui de l'étape a2) est celui décrit ci-devant pour l'étape a). On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant dans les étapes a1) et a2) le même catalyseur.

[0013] Dans ces étapes a), a1), a2) le support du catalyseur peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. On utilise très couramment de l'alumine.

[0014] Dans une forme préférée de réalisation de l'invention le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra, déposés sur le support, au moins un métal ou un composé de métal, avantagement choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal avantagement choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer. Le plus souvent ce catalyseur comprend du molybdène ou un composé de molybdène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt.

[0015] Dans une forme particulière et préférée de l'invention le catalyseur de ces étapes a), a1), a2) comprendra du bore ou au moins un composé de bore de préférence en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support inférieure ou égale à 10 %, et de préférence déposé sur le support.

[0016] La quantité de métal ou du composé de métal du groupe VIB (Mo préféré) exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini sera de préférence d'environ 2 à 30% et le plus souvent d'environ 5 à 25 % et celle du métal ou du composé de métal du groupe VIII (Ni ou Co préférés) sera de préférence d'environ 0,5 à 15% et le plus souvent d'environ 1 à 10 %.

[0017] On utilise de préférence un catalyseur contenant Ni, Mo, P, les proportions de ces éléments ayant été précédemment décrites, ou mieux Ni, Mo, P, B.

[0018] Un catalyseur particulièrement avantageux est celui décrit dans le brevet EP-297.949 dont l'enseignement

est inclus dans cette description.

[0019] Ce catalyseur comprend : a) un support comprenant une matrice minérale poreuse, du bore ou un composé de bore et du phosphore ou un composé de phosphore, et b) au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification, dans lequel la somme des quantités de bore et du phosphore, exprimées respectivement en poids de trioxyde de bore (B_2O_3) et de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) par rapport au poids du support est d'environ 5 à 15 %, de préférence environ 6 à 12 % et avantageusement d'environ 8 à 11,5 %, le rapport atomique bore sur phosphore (B/P) est d'environ 1,05:1, à 2:1 et de préférence d'environ 1,1:1 à 1,8:1. Avantageusement au moins 40 % et de préférence au moins 50 % du volume poreux total du catalyseur fini est contenu dans des pores de diamètre moyen supérieur à 13 nanomètres.

[0020] Le catalyseur a préférentiellement un volume poreux total compris entre 0,38 et 0,51 $cm^3 \cdot g^{-1}$.

[0021] La quantité de métal ou métaux de groupe VIB contenue dans le catalyseur est habituellement telle que le rapport atomique phosphore sur métal ou métaux du groupe VIB (P/VIB) soit d'environ 0,5:1 à 1,5:1 et de préférence environ 0,7:1 à 0,9:1.

[0022] Les quantités respectives de métal ou métaux du groupe VIB et de métal ou métaux du groupe VIII contenues dans le catalyseur sont habituellement telles que le rapport atomique métal ou métaux du groupe VIII sur métal ou métaux du groupe VIB (VIII/VIB) soit d'environ 0,3:1 à 0,7:1 et de préférence d'environ 0,3:1 à environ 0,45:1.

[0023] La quantité pondérale des métaux contenus dans le catalyseur fini exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini est habituellement, pour le métal ou les métaux du groupe VIB d'environ 2 à 30 % et de préférence d'environ 5 à 25 %, et pour le métal ou métaux du groupe VIII d'environ 0,1 à 15 % et plus particulièrement d'environ 0,1 à 5 % et de préférence d'environ 0,15 à 3 % dans le cas des métaux nobles du groupe VIII (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir) et d'environ 0,5 à 15 % et de préférence d'environ 1 à 10 % dans le cas des métaux non nobles du groupe VIII (Fe, Co, Ni).

[0024] Dans l'étape b) le support minéral peut être choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie, l'oxyde de bore, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux. Ce support comprendra au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, l'iode et le brome et de préférence le chlore et le fluor. Dans une forme avantageuse de réalisation, ce support comprendra du chlore et du fluor. La quantité d'halogène sera le plus souvent d'environ 0,5 à environ 15 % en poids par rapport au poids du support. Le support le plus souvent utilisé est l'alumine. L'halogène est habituellement introduit sur le support à partir des halogénures d'acide correspondant et le métal noble, de préférence, le platine ou le palladium, à partir par exemple de solutions aqueuses de leur sels ou composés tel que par exemple l'acide hexachloroplatinique dans le cas du platine.

[0025] La quantité de métal noble (Pt ou Pd préférés) de ce catalyseur de l'étape b) sera de préférence d'environ 0,01 à 10 %, souvent d'environ 0,01 à 5 % et le plus souvent d'environ 0,03 à 3 % exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini.

[0026] Un catalyseur particulièrement avantageux est décrit dans le brevet FR-2.240.905 dont l'enseignement est inclus. Il comprend un métal noble, de l'alumine, un halogène, et il a été préparé par mélange du support alumineux avec un composé du métal noble et un réducteur de formule AlX_yR_{3-y} où y est égal à 1,3/2 ou 2, X est un halogène et R un radical monovalent d'hydrocarbure.

[0027] Un autre catalyseur qui convient bien est celui décrit dans le brevet US-4,225,461. Il comprend un métal noble et un halogène et a été préparé de façon particulière.

[0028] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

[0029] On dispose d'une coupe gazole de distillation directe. Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 1. Sa teneur en soufre est de 1,44 %.

On traite cette coupe gazole selon un schéma en 2 étapes :

- une première étape sur un catalyseur contenant sous forme d'oxyde environ 3 % de nickel, 16,5 % de molybdène et 6 % de P_2O_5 sur alumine. Cette première étape vise à la désulfuration et à la déazotation profonde de la coupe gazole
- une deuxième étape sur un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine sur alumine. Cette deuxième étape vise essentiellement à la désaromatation profonde de l'effluent de la première étape, mais permet également de diminuer encore la teneur en soufre.

[0030] On effectue la première étape dans une unité pilote d'hydrotraitement. Celle-ci comporte deux réacteurs en

EP 0 849 350 B1

série pouvant contenir jusqu'à 20 l. de catalyseur en lit fixe. L'unité comporte un compresseur de recyclage de l'hydrogène. L'écoulement des fluides est descendant dans chacun des réacteurs. L'unité dispose d'une colonne en ligne de stripping à la vapeur qui permet de stripper l'effluent de la réaction qui se trouve ainsi complètement débarrassé de l'H₂S et du NH₃ formé au cours de la réaction.

[0031] On charge dans cette unité pilote 5 l. du même catalyseur dans chacun des réacteurs.

[0032] On effectue dans cette unité une désulfuration et une déazotation profonde de la dite coupe gazole en lui appliquant les conditions opératoires suivantes :

- VVH=1,5 h⁻¹
- pression totale=50 bar (10 bar = 1 MPa)
- Recyclage H₂ = 400 Normaux litre H₂/litre de charge (NI/l)
- Température=340 °C

[0033] On obtient ainsi un produit profondément désulfuré (teneur en soufre inférieure à 50 ppm) et très profondément déazoté (teneur en azote inférieure à 6 ppm).

Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 1. Le bilan matière est reporté dans le tableau 2.

[0034] On conserve l'effluent pour des essais pilote de seconde étape.

[0035] On effectue la deuxième étape dans une unité pilote de plus petite taille comportant un réacteur de 1 l. avec écoulement ascendant des fluides. L'unité ne comporte pas de compresseur de recyclage.

[0036] On charge dans cette unité 1 l. du catalyseur en lit fixe.

[0037] Les conditions opératoires sont les suivantes :

- VVH=6 h⁻¹
- Pression totale=50 bar
- Débit H₂ = 400 NI. H₂ /l. de charge
- Température =300 °C

[0038] On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en aromatiques inférieure à 5 %) et ayant un indice de cétane moteur très fort (65).

[0039] Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau N° 1.

[0040] Le bilan matière est reporté dans le tableau 2. On ne détecte pas de formation de gaz au cours de l'opération. L'intégralité de l'effluent peut donc être valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.

Tableau N° 1

Analyse charge et effluent 1ère et 2ème étape			
propriétés	Charge Gazole SR	1ère étape	2ème étape
Densité 15/4	0,852	0,830	0,824
Indice Refraction	1,4748	1,4600	1,454
Pt.Ecoulement °C	-3	-3	-6
Pt. Aniline °C	71,7	79,1	86,7
Soufre ppm	14400	30	4
Azote ppm	110	6	6
Aromatiques %p	30	22	2
Indice Cétane moteur	56	61	65
D86 : PI °C	223	205	205
D86 : 95%v °C	375	365	359
(D86 signifie selon la méthode ASTM-D86)			

Tableau N° 2:

Bilan matière 1ère et 2ème étape		
% pds/charge	1ère étape	2ème étape
H ₂ S	1,53	0,01
NH ₃	0,01	0,00
C1	0,01	0,00
C2	0,01	0,00
C3	0,02	0,00
C4	0,02	0,00
C5+	99,14	100,49
Total	100,74	100,50

Exemple 2

[0041] On dispose d'une coupe gazole de craquage catalytique (LCO). Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 3. Sa teneur en soufre est de 1,56 %.

On traite cette coupe gazole selon un schéma en 2 étapes :

- une première étape sur un catalyseur contenant sous forme d'oxyde environ 3 % de nickel, 16,5 % de molybdène et 6 % de P₂O₅ sur alumine . Cette première étape vis à la désulfuration et à la déazotation profonde de la coupe gazole
- une deuxième étape sur un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine sur alumine. Cette deuxième étape vise essentiellement à la désaromatisation profonde de l'effluent de la première étape, mais permet également de diminuer encore la teneur en soufre et en azote.

[0042] On effectue la première étape dans une unité pilote d'hydrotraitement. Celle-ci comporte deux réacteurs en série pouvant contenir jusqu'à 20 l. de catalyseur. L'unité comporte un compresseur de recyclage de l'hydrogène. L'écoulement des fluides est descendant dans chacun des réacteurs. L'unité dispose d'une colonne en ligne de stripping à la vapeur qui permet de stripper l'effluent de la réaction qui se trouve ainsi complètement débarrassé de l'H₂S et du NH₃ formé au cours de la réaction.

[0043] On charge dans cette unité pilote 5 l. du même catalyseur dans chacun des réacteurs.

[0044] On effectue dans cette unité une désulfuration et une déazotation profonde de la dite coupe gazole en lui appliquant les conditions opératoires suivantes :

- VVH=1 h⁻¹
- pression totale=80 bar (10 bar = 1 MPa)
- Recyclage H₂ = 400 NI H₂/l de charge
- Température=375 °C

[0045] On obtient ainsi un produit profondément désulfuré (teneur en soufre inférieure à 50 ppm) et très profondément déazoté (teneur en azote inférieure à 6 ppm).

Ses caractéristiques sont reportées sur le tableau N° 3. Le bilan matière est reporté dans le tableau 4.

[0046] On conserve l'effluent pour des essais pilote de seconde étape.

[0047] On effectue la deuxième étape dans une unité pilote de plus petite taille comportant un réacteur de 1 l. avec écoulement ascendant des fluides. L'unité ne comporte pas de compresseur de recyclage.

[0048] On charge dans cette unité 1 l. du catalyseur.

[0049] Les conditions opératoires sont les suivantes :

- VVH=4 h⁻¹
- Pression totale=50 bar
- Débit H₂ = 400 l. H₂ / l. de charge

EP 0 849 350 B1

- Température =300°C

[0050] On obtient ainsi un produit très profondément désaromatisé (teneur en aromatiques inférieure à 5 %) et ayant un indice de cétane moteur de 54.

[0051] Ses caractéristiques détaillées sont reportées sur le tableau N° 3.

[0052] Le bilan matière est reporté dans le tableau 4. On ne détecte pas de formation de gaz au cours de l'opération. L'intégralité de l'effluent peut donc être valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.

Tableau N° 3

Analyse charge et effluent 1ère et 2ème étape			
propriétés	Charge LCO	1ère étape	2ème étape
Densité 15/4	0,942	0,873	0,857
Indice Refraction	1.5417	1.4818	1,4676
Pt.Ecoulement °C	3	3	3
Pt. Aniline °C	37	62	76
Soufre ppm	15600	30	5
Azote ppm	1089	16	8
Aromatiques %p	72	32	4
Indice Cétane moteur	27	45	54
D86 :PI °C	184	147	174
D86 :95%v °C	394	382	380

Tableau N° 4

Bilan matière 1ère et 2ème étape		
%pds/charge	1ère étape	2ème étape
H2S	1,66	0,00
NH3	0,13	0,00
C1	0,08	0,00
C2	0,08	0,00
C3	0,06	0,00
C4	0,05	0,00
C5+	100,36	100,92
Total	102,42	100,93

Exemple 3

[0053] On traite la même charge que celle mentionnée dans l'exemple 2, dans les mêmes conditions de VVH, pression totale, recyclage H₂ et température dans chacune des étapes, la seule différence étant que dans la 1ère étape on utilise un catalyseur contenant, sous forme d'oxyde, environ 3 % de nickel, 15 % de molybdène, 6 % de P₂ O₅ et 3,5 % de B₂O₃ sur alumine et dans la 2ème étape un catalyseur contenant environ 0,6 % de platine, 1 % de chlore et 1 % de fluor sur alumine. Le bilan matière de chacune de ces étapes est le même que celui donné dans l'exemple 2, tableau 4. L'analyse de l'effluent de 1ère étape et de 2ème est reportée dans le tableau ci-après.

Propriétés	Charge LCO	1ère étape	2ème étape
Densité 15/4	0,942	0,873	0,856

(suite)

Propriétés	Charge LCO	1ère étape	2ème étape
Indice réfraction	1,5417	1,4816	1,4666
Pt d'écoulement °C	3	3	3
Pt d'aniline °C	37	62	77
Soufre ppm	15 600	21	4
Azote ppm	1 089	8	4
Aromatiques % poids	72	32	3
Indice cétane moteur	27	45	45
D86 PI °C	184	147	174
D86 95 % °C	394	382	380

[0054] Cet exemple montre bien l'effet de l'utilisation d'un catalyseur contenant du bore dans la 1ère étape et il montre également l'influence de l'utilisation d'un catalyseur contenant à la fois du chlore et du fluor en 2ème étape.

Revendications

1. Procédé de transformation d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé et désulfuré **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes avec introduction d'hydrogène et éventuel recyclage d'hydrogène au niveau de chacune des première et deuxième étapes indépendamment entre elles :

a) au moins une première étape dite de désulfuration et de déazotation profonde dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant un support minéral, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,1 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et

b) au moins une deuxième étape subséquente dite de désaromatisation dans laquelle on fait passer au moins une partie du produit issu du strippage à la vapeur de l'effluent obtenu à l'issue de la première étape, produit qui est au moins en partie désulfuré et déazoté, et de l'hydrogène sur un catalyseur comprenant, sur un support minéral au moins un métal noble ou composé de métal noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20% et le support du catalyseur comprend au moins un halogène.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les conditions opératoires de l'étape a) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 100 ppm de soufre et moins de 200 ppm d'azote et les conditions de l'étape b) sont choisies de manière à obtenir un produit contenant moins de 10 % en volume de composés aromatiques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel les conditions opératoires de l'étape a) comprennent une température de 300 °C à 450 °C, une pression totale de 2 MPa à 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide de 0,1 à 10 h⁻¹ et celle de l'étape b) une température de 200 °C à 400 °C, une pression totale de 2 MPa à 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide de 0,5 à 10 h⁻¹.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend du molybdène ou un composé de molybdène en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 2 à 30% et un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel et le cobalt en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 15%.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le métal du GVIII est le nickel et le métal du GVIB le molybdène.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend en outre du bore ou au moins un composé de bore en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support inférieure ou égale à 10 %.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le support des catalyseurs employés dans l'étape a) et dans l'étape b) sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, les zéolites, l'oxyde de titane, la magnésie l'oxyde de bore, la zircone, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces composés minéraux.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend une quantité d'halogène d'environ 0,5 à environ 15 % en poids par rapport au poids du support.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend au moins un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore et le fluor.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 à 10 dans lequel le support du catalyseur de l'étape b) comprend du chlore et du fluor.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel le catalyseur de l'étape b) comprend au moins un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le palladium et le platine en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 10%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung einer Dieselfraktion zu einem Treibstoff mit hoher Cetanzahl, dearomatisiert und entschwefelt, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die folgenden Stufen mit Einführen von Wasserstoff und gegebenenfalls Rezyklierung von Wasserstoff auf der Ebene von jeder der ersten und zweiten Stufen unabhängig voneinander umfasst:
 - a) wenigstens eine erste so genannte Entschwefelungs- und Stickstoffentziehungsstufe, welche tiefgreifend ist, in der man die Dieselfraktion und Wasserstoff auf einem Katalysator passieren lässt, der einen mineralischen Träger, wenigstens ein Metall oder Metallverbindung der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente in einer in Metallgewicht im Verhältnis zum Gewicht des Endkatalysators ausgedrückten Menge von 0,5 bis 40%, wenigstens ein Metall oder Metallverbindung der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente in einer Menge, ausgedrückt in Metallgewicht im Verhältnis zum Gewicht des Endkatalysators, von etwa 0,1 bis 30% und Phosphor oder wenigstens eine Phosphorverbindung in einer Menge, ausgedrückt in Gewicht an Phosphorpentoxid im Verhältnis zum Gewicht des Trägers von etwa 0,001 bis 20% umfasst, und
 - b) wenigstens eine zweite nachfolgende, sogenannte Dearomatisierungsstufe, in der man wenigstens einen Teil des Produkts aus dem Abstreifen mit Dampf von dem erhaltenen Abstrom aus der ersten Stufe, welches Produkt wenigstens teilweise entschwefelt und stickstoffentzogen ist, und Wasserstoff auf einem Katalysator passieren lässt, der auf einem mineralischen Träger, wenigstens ein Edelmetall oder Edelmetallverbindung der Gruppe VIII in einer Menge ausgedrückt in Metallgewicht im Verhältnis zum Endkatalysatorgewicht von etwa 0,01 bis 20 Gew.-% umfasst und der Träger des Katalysators umfasst wenigstens ein Halogen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Betriebsbedingungen der Stufe a) derart gewählt sind, dass ein Produkt erhalten wird, das weniger als 100 ppm Schwefel und weniger als 200 ppm Stickstoff enthält und die Bedingungen der Stufe b) derart gewählt sind, dass ein Produkt erhalten wird, das weniger als 10 Vol.-% aromatischer Verbindungen enthält.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die Betriebsbedingungen von der Stufe a) eine Temperatur von 300°C bis 450°C, einen Gesamtdruck von 2 MPa bis 20 MPa und eine stündliche Gesamt-Raumgeschwindigkeit einer Flüssigbeschickung von 0,1 bis 10 h⁻¹ umfassen und jene der Stufe b) eine Temperatur von 200 bis 400°C, einen Gesamtdruck von 2 MPa bis 20 MPa und eine stündliche Gesamt-Raumgeschwindigkeit einer Flüssigbeschickung von 0,5 bis 10 h⁻¹.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der Katalysator der Stufe a) wenigstens ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls, gewählt aus der Gruppe umfasst, die gebildet wird durch Molybdän und Wolfram und wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Nickel, Kobalt und Eisen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Katalysator der Stufe a) Molybdän oder eine Molybdänverbindung in einer Menge, ausgedrückt an Metallgewicht im Verhältnis zum Gewicht des Endkatalysators von etwa 2 bis 30% und ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird, durch Nickel und Kobalt, in einer Menge, ausgedrückt an Metallgewicht im Verhältnis zum Gewicht des Endkatalysators von etwa 0,5 bis 15% umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Metall der Gruppe VIII Nickel und das Metall der Gruppe VIB Molybdän ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Katalysator der Stufe a) außerdem Bor oder wenigstens eine Borverbindung in einer Menge ausgedrückt in Gew.-% von Bortrioxid im Verhältnis zum Gewicht des Trägers unter oder gleich 10% umfasst.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem der Träger der in der Stufe a) und der Stufe b) eingesetzten Katalysatoren unabhängig gewählt sind, der eine von dem anderen aus der Gruppe, die gebildet wird durch Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Siliziumoxide-Aluminiumoxide, Zeolithe, Titanoxid, Magnesiumoxid, Boroxid, Zirkoniumoxid, Tone und Gemische von wenigstens zwei dieser mineralischen Verbindungen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der Träger des Katalysators von Stufe b) eine Halogenmenge von etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-% im Verhältnis zum Gewicht des Trägers umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, bei dem der Träger des Katalysators der Stufe b) wenigstens ein Halogen, gewählt aus der Gruppe umfasst, die gebildet wird aus Chlor und Fluor.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, bei dem der Träger des Katalysators der Stufe b) Chlor und Fluor umfasst.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Katalysator der Stufe b) wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung umfasst, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Palladium und Platin in einer Menge ausgedrückt an Metallgewicht im Verhältnis zum Gewicht des Endkatalysators von etwa 0,01 bis 10%.

Claims

1. A process for transforming a gas oil cut into a dearomatised and desulphurised fuel with a high cetane number, **characterized in that** it comprises the following steps with introduction of hydrogen and optional recycling of hydrogen to each of the first and second steps independently of each other:
 - a) at least one first step for deep denitrogenation and desulphurisation in which the gas oil cut and hydrogen are passed over a catalyst comprising a mineral support, at least one metal or metal compound from group VIB of the periodic table in a quantity, expressed as the weight of metal with respect to the weight of finished catalyst, of about 0.5% to 40%, at least one metal or metal compound from group VIII of the periodic table in a quantity, expressed as the weight of metal with respect to the weight of finished catalyst, of about 0.1% to 30%, and phosphorous or at least one phosphorous compound in a quantity, expressed as the weight of phosphorous pentoxide with respect to the weight of the support, of about 0.001 % to 20%; and
 - b) at least one subsequent second step for dearomatisation in which at least a portion of the product from steam stripping the effluent from the first step, which has been at least partially desulphurised and denitro-

generated is passed with hydrogen over a catalyst comprising, on a mineral support, at least one noble metal or noble metal compound from group VIII in a quantity, expressed as the weight of metal with respect to the weight of finished catalyst, of about 0.01% to 20%, and the support for the catalyst comprising at least one halogen.

2. A process according to claim 1, in which the operating conditions of step a) are selected so as to obtain a product containing less than 100 ppm of sulphur and less than 200 ppm of nitrogen and the conditions of step b) are selected so as to obtain a product containing less than 10% by volume of aromatic compounds.
3. A process according to claim 1 or claim 2, in which the operating conditions of step a) include a temperature of about 300°C to about 450°C, a total pressure of about 2 MPa to about 20 MPa and an overall hourly space velocity of the liquid feed of about 0.1 to about 10 h⁻¹, and those in step b) include a temperature of about 200°C to about 400°C, a total pressure of about 2 MPa to about 20 MPa and an overall hourly space velocity of about 0.5 to about 10 h⁻¹.
4. A process according to any one of claims 1 to 3, in which the catalyst in step a) comprises at least one metal or metal compound selected from the group formed by molybdenum and tungsten and at least one metal or metal compound selected from the group formed by nickel, cobalt and iron.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, in which the catalyst in step a) comprises molybdenum or a molybdenum compound in a quantity, expressed as the weight of metal with respect to the weight of finished catalyst, of about 2% to 30% and a metal or metal compound selected from the group formed by nickel and cobalt in a quantity, expressed as the weight of metal with respect to the weight of finished catalyst, of about 0.5% to 15%.
6. A process according to any one of claims 1 to 5, in which the GVIII metal is nickel and the GVIB metal is molybdenum.
7. A process according to any one of claims 1 to 6, in which the catalyst of step a) further comprises boron or at least one boron compound in a quantity of 10% or less, expressed as the weight of boron trioxide with respect to the weight of the support.
8. A process according to any one of claims 1 to 7, in which the support for the catalysts used in step a) and in step b) is selected independently of each other from the group formed by alumina, silica, silica-aluminas, zeolites, titanium oxide, magnesia, boron oxide, zirconia, clays and mixtures of at least two of these mineral compounds.
9. A process according to any one of claims 1 to 8, in which the support for the catalyst of step b) comprises about 0.5% to about 15% by weight of halogen, with respect to the weight of the support.
10. A process according to claim 8 or claim 9, in which the support for the catalyst of step b) comprises at least one halogen selected from the group formed by chlorine and fluorine.
11. A process according to any one of claims 9 to 10, in which the support for the catalyst of step b) comprises chlorine and fluorine.
12. A process according to any one of claims 1 to 11, in which the catalyst of step b) comprises at least one metal or metal compound selected from the group formed by palladium and platinum in a quantity, expressed as the weight of metal with respect to the weight of finished catalyst, of about 0.01% to 10%.