

(19)



(11)

**EP 1 447 437 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**10.04.2013 Bulletin 2013/15**

(51) Int Cl.:  
**C10G 45/48** <sup>(2006.01)</sup> **C10G 45/52** <sup>(2006.01)</sup>  
**C10G 45/06** <sup>(2006.01)</sup> **C10G 45/10** <sup>(2006.01)</sup>  
**C10G 45/08** <sup>(2006.01)</sup> **C10G 65/08** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Numéro de dépôt: **04290345.0**

(22) Date de dépôt: **10.02.2004**

(54) **Procédé de fabrication de fluides hydrocarbonés riches en hydrocarbures naphthéniques**

Verfahren zur Herstellung von Naften-reichen Kohlenwasserstoffströmen

Process to prepare naphthenic hydrocarbons-rich hydrocarbon streams

(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 PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **12.02.2003 FR 0301669**

(43) Date de publication de la demande:  
**18.08.2004 Bulletin 2004/34**

(73) Titulaire: **TOTAL RAFFINAGE MARKETING  
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Denis, Jean-Christophe**  
**1000 Bruxelles (BE)**  
• **Albouy, Arnaud**  
**75017 Paris (FR)**

• **Vanhaeren, Xavier**  
**1332 Genval (BE)**  
• **Borg, Françoise**  
**92000 Neuilly sur Seine (FR)**

(74) Mandataire: **Radault, Gabrielle et al**  
**Cabinet Jolly**  
**38, avenue Hoche**  
**75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A1- 1 111 017 GB-A- 834 776**  
**GB-A- 838 751 GB-A- 1 332 666**  
**US-A- 3 236 764 US-A- 4 875 992**  
**US-A- 6 103 106 US-A- 6 136 181**  
**US-B1- 6 210 561**

**EP 1 447 437 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** L'invention concerne un procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné riche en hydrocarbures naphthéniques. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation de solvants hydrocarbonés non toxiques, non polluants et sans odeur.

**[0002]** Dans la description, l'exemple et les revendications qui suivent, tous les intervalles de distillation cités sont mesurés selon la norme ASTM D-86.

## ETAT DE LA TECHNIQUE

**[0003]** On connaît aujourd'hui de nombreux solvants organiques d'origine pétrolière. Ils sont couramment utilisés dans des applications de nettoyage, d'extraction ou de dilution (pour les peintures ou les encres par exemple).

**[0004]** Ces types de solvants sont obtenus par distillation directe de fractions pétrolières. Les solvants doivent être capables de dissoudre les produits organiques. Ils doivent donc présenter vis-à-vis de ces produits un bon pouvoir solvant.

**[0005]** Le point d'aniline rend compte du pouvoir solvant d'un produit. Il est habituellement mesuré, en °C, par la méthode ISO 2977. Plus le point d'aniline est bas, plus le composé possède un bon pouvoir solvant. Or les hydrocarbures aromatiques ont un point d'aniline bas et sont donc de très bons solvants. Par exemple, le xylène a un point d'aniline de 12°C, le toluène a un point d'aniline de 9°C. Mais les hydrocarbures aromatiques présentent l'inconvénient important d'être très toxiques.

**[0006]** Les solvants obtenus par distillation du pétrole brut contiennent en général une teneur élevée en hydrocarbures aromatiques, ce qui pose le problème de leur grande toxicité.

**[0007]** Par exemple, des coupes pétrolières ayant un intervalle de distillation compris entre 230°C et 300°C, employées comme solvants pour l'encre d'imprimerie, peuvent avoir des teneurs en composés aromatiques de 20 à 30% en poids.

**[0008]** De plus, en raison de leur point d'ébullition élevé, ces composés aromatiques lourds sont difficiles à sécher. En particulier, dans l'encre imprimée, ils ont tendance à s'évaporer très lentement, de sorte qu'ils subsistent longtemps dans les encres, qui peuvent dégager des vapeurs toxiques et des odeurs désagréables lors de leur utilisation.

**[0009]** Selon les applications de ces solvants, il a même parfois été proposé, afin d'augmenter encore leur pouvoir solvant, de leur ajouter d'autres composés aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène : ces composés étant particulièrement dangereux pour l'organisme, leur teneur dans les solvants doit donc être contrôlée.

**[0010]** Le besoin de fabriquer des solvants moins nocifs pour la santé implique de diminuer leur teneur en composés aromatiques. Il faut donc les remplacer par d'autres composés moins toxiques.

**[0011]** Afin de limiter la teneur en composés benzéniques dans les solvants, il a été proposé d'incorporer dans ces derniers des paraffines non toxiques. Mais dans ce cas, d'autres problèmes se posent, tels que la diminution du pouvoir solvant ou la solidification des produits à basse température (5-7 °C).

**[0012]** La substitution des composés aromatiques dans les solvants suppose qu'on les remplace par d'autres composés, non seulement moins toxiques, mais qui conservent aussi un point d'aniline faible, afin de maintenir un bon pouvoir solvant. Les hydrocarbures naphthéniques sont apparus comme une bonne alternative aux composés aromatiques, en raison de leur bon pouvoir solvant et de leur faible toxicité.

**[0013]** Afin de résoudre les problèmes de toxicité et de pollution induits par la fabrication des solvants décrits ci-dessus, et cela sans perte significative du pouvoir solvant, le brevet US N° 3 996 304 divulgue un procédé de fabrication de solvants hydrocarbonés non polluants et non toxiques. Ainsi, il s'agit d'obtenir des hydrocarbures cycloparaffiniques par hydrogénation catalytique d'hydrocarbures aromatiques.

**[0014]** Plus particulièrement, ce procédé consiste à sélectionner des coupes pétrolières riches en certains composés aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène ou encore le naphthalène, à les soumettre à une distillation pour obtenir des concentrés de ces différents produits aromatiques purs, et enfin à hydrogéner ces concentrés aromatiques pour obtenir les cycloparaffines correspondantes.

**[0015]** Par exemple, ce brevet décrit un procédé de fabrication du cyclohexane qui comprend les étapes de :

- (a) distillation d'une coupe pétrolière riche en benzène, pour obtenir une coupe de coeur contenant le benzène,
- (b) extraction au solvant de la coupe de coeur contenant le benzène, pour séparer le benzène des composés paraffiniques et naphthéniques contenus dans ladite coupe de coeur,
- (c) récupération du solvant enrichi en benzène,
- (d) séparation du solvant, d'une part, et du benzène, d'autre part, par distillation,
- (e) récupération du benzène d'une pureté d'au moins 99%,
- (f) hydrogénation du benzène sur catalyseur non acide contenant du platine et/ou du palladium, de l'étain, du rhodium et un métal alcalin.

**[0016]** Ce procédé, mettant en oeuvre de nombreuses étapes, présente l'inconvénient d'être compliqué et coûteux.

Il nécessite des investissements importants dans les raffineries, où il faut prévoir des équipements spécifiques pour la fabrication, l'extraction du concentré aromatique intermédiaire et son hydrogénation.

**[0017]** Il apparaît donc que l'état de la technique antérieure ne propose que des procédés insatisfaisants au regard des contraintes qui existent aujourd'hui, aussi bien en matière de santé et d'environnement qu'en termes économiques pour les raffineries. Aucun des procédés existants ne permet de produire de manière simple et économique des solvants hydrocarbonés non toxiques et non polluants.

**[0018]** Il est connu de valoriser des charges hydrocarbonées en les convertissant en des produits hydrocarbonés riches en hydrocarbures naphthéniques et ayant une faible teneur en composés aromatiques.

**[0019]** Ainsi, le brevet américain US 4,875, 992 décrit de manière générale un procédé permettant de convertir une charge hydrocarbonée riche en composés aromatiques polycycliques à cycles condensés en carburant haute densité pour avions à réaction. Ce procédé comprend une étape de désulfuration/déazotation par hydrotraitement, qui est suivie d'une étape d'hydrogénation aboutissant à la saturation partielle des composés aromatiques de la charge initiale.

**[0020]** De même, le brevet américain US 6,210,561 décrit de manière générale un procédé dans lequel on convertit une charge hydrocarbonée ayant une plage d'ébullition supérieure à 100°C en un produit riche en hydrocarbures naphthéniques avec une faible teneur en composés aromatiques, en vue de son utilisation subséquente produit lors d'un vapocraquage. Ce procédé comprend essentiellement quatre étapes de traitement, qui sont :

- a) une étape d'hydrotraitement pour éliminer les composés soufrés et azotés,
- b) une étape de saturation des doubles liaisons par hydrogénation contrôlée,
- c) une étape de vapocraquage du produit désulfuré, déazoté et hydrogéné, à l'issue duquel on obtient un produit constitué d'hydrogène, d'hydrocarbures en  $C_{1-4}$ , de naphta, de gasoil de vapocraquage et de goudron de vapocraquage, et
- d) une étape de fractionnement et de récupération des différents produits.

## EXPOSE DE L'INVENTION

**[0021]** La présente invention vise précisément à remédier aux inconvénients des procédés de la technique antérieure. Ces inconvénients sont, d'une part, la toxicité et le caractère polluant des solvants organiques issus du raffinage du pétrole et utilisés jusqu'à présent et, d'autre part, la complexité et la nécessité d'investissements importants que requiert la mise en oeuvre de procédés de fabrication de solvants non polluants.

**[0022]** Notamment, l'invention vise à proposer un procédé qui permet, de manière à la fois simple et économique, de préparer des solvants non polluants à base d'hydrocarbures naphthéniques. On entend par hydrocarbures naphthéniques (ou naphthènes) les molécules hydrocarbonées comprenant au moins un cycle saturé, également appelées cyclo-paraffines.

**[0023]** A cette fin, l'invention a pour objet un procédé de préparation selon la revendication 1.

**[0024]** Le procédé selon l'invention présente un premier avantage : être plus simple et plus efficace que les procédés connus pour la préparation de solvants riches en hydrocarbures naphthéniques. En effet, il ne nécessite pas d'investissements spécifiques dans les raffineries et ne demande pas l'intervention de solvants annexes qui peuvent être des produits chers. Par rapport aux procédés de l'art antérieur, le procédé de l'invention permet de diminuer les coûts de fabrication des solvants riches en naphthènes.

**[0025]** Le procédé selon l'invention présente un deuxième avantage très important : celui de permettre la valorisation de coupes de raffinerie de plus en plus difficiles à valoriser. Il s'agit des coupes essence et gazole issues du craquage catalytique, riches en hydrocarbures aromatiques, et qui sont difficiles à intégrer aux pools carburants, en raison des spécifications de plus en plus sévères concernant les teneurs autorisées en composés aromatiques.

**[0026]** Ce procédé présente donc un double avantage : d'une part, il utilise une coupe difficile à valoriser en raison de sa teneur en composés aromatiques et, d'autre part, il conduit à un produit à forte valeur ajoutée, non toxique et respectueux de l'environnement.

**[0027]** De manière connue en soi, les industries pétrolière et pétrochimique ont recours à des procédés de conversion des charges lourdes d'hydrocarbures, dans lesquels des molécules hydrocarbonées à haut poids moléculaire et à point d'ébullition élevé sont scindées en molécules plus petites, qui peuvent bouillir dans des domaines de températures plus faibles, convenant à l'usage recherché.

**[0028]** Parmi eux, certains procédés de conversion sont mis en oeuvre sans apport d'hydrogène. Par procédés de conversion sans apport d'hydrogène, on entend notamment, mais de manière non limitative, les procédés de craquage, qu'il soit thermique ou catalytique, les procédés de viscoréduction ou encore le vapocraquage.

**[0029]** En particulier, l'industrie pétrolière dispose de procédés dits de craquage à l'état fluide. Dans ce type de procédés, la charge d'hydrocarbures, généralement pulvérisée sous forme de fines gouttelettes, est mise en contact avec des particules caloporteuses à haute température qui circulent dans le réacteur sous forme de lit fluidisé, c'est à dire en suspension plus ou moins dense au sein d'un fluide gazeux assurant ou assistant leur transport. Au contact des

particules chaudes, il se produit une vaporisation de la charge, suivie du craquage des molécules d'hydrocarbures. La réaction de craquage est de type thermique lorsque les particules ont uniquement une fonction caloporteuse. Elle est de type catalytique lorsque les particules ont également une fonction catalytique, c'est à dire qu'elles présentent des sites actifs favorisant la réaction de craquage. C'est le cas dans le procédé de craquage catalytique à l'état fluide (dénommé procédé FCC, de l'anglais « Fluid Catalytic Cracking »).

**[0030]** Le vapocraquage, utilisé en pétrochimie, est un procédé de conversion des hydrocarbures qui est mis en oeuvre sans apport d'hydrogène et sans catalyseur, mais en présence de vapeur d'eau et à haute température (environ 800°C). Il permet en particulier, à partir d'hydrocarbures légers, appelés naphthas, de produire de l'éthylène et du propylène.

**[0031]** La première étape du procédé selon l'invention consiste à soutirer d'une colonne de fractionnement des effluents d'une unité de conversion sans apport d'hydrogène une coupe d'hydrocarbures, dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme allant de 100°C à 400 °C.

**[0032]** De préférence, la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de cette première étape est issue d'une unité de craquage catalytique, ou encore elle est issue d'une unité de vapocraquage.

**[0033]** De manière également préférée, la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de cette première étape a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 135°C à 330°C.

**[0034]** De manière plus préférée la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de cette première étape a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 145°C à 260°C.

**[0035]** La coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique sélectionnée pour la première étape du procédé de l'invention est riche en composés cycliques insaturés. Elle contient au moins 70% en volume de composés cycliques insaturés.

**[0036]** Notamment les composés cycliques insaturés présents dans cette coupe peuvent être des composés aromatiques, des composés thiophéniques ou benzothiophéniques, des composés azotés cycliques insaturés, des composés soufrés cycliques insaturés, des cyclo-oléfines.

**[0037]** De préférence, les composés cycliques insaturés sont des composés aromatiques ou des cyclo-oléfines.

**[0038]** La deuxième étape du procédé selon l'invention consiste à soumettre la coupe d'hydrocarbures soutirée de l'unité de craquage catalytique à une hydrodésulfuration en présence d'un catalyseur et en présence d'hydrogène.

**[0039]** Cette étape, est destinée à désulfurer au moins en partie la coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique, de manière à en éliminer les composés qui pourraient constituer des poisons pour le catalyseur d'hydrogénation utilisé lors de la troisième étape du procédé.

**[0040]** Le catalyseur d'hydrodésulfuration utilisé est constitué d'un support solide et d'une phase active.

**[0041]** La phase active contient au moins un métal de la classification périodique des éléments.

**[0042]** De préférence, le métal peut être choisi parmi les métaux du groupe VI, les métaux du groupe VIII ou leurs mélanges, sur un support à base d'un ou plusieurs oxydes réfractaires préférentiellement l'alumine, la silice et/ou leurs mélanges.

**[0043]** Ces catalyseurs d'hydrodésulfuration bien connus de l'homme du métier peuvent être utilisés lors de cette étape mais après sulfuration. Par exemple, on peut utiliser des catalyseurs de type cobalt-molybdène (CoMo), nickel-molybdène (NiMo) ou encore nickeltungstène, qui sont sulfurés *in situ* ou *ex situ*.

**[0044]** Un autre catalyseur particulièrement efficace pour réaliser l'étape d'hydrodésulfuration selon le procédé de l'invention est constitué, d'une part, d'un support solide comprenant une silice-alumine dispersée dans un liant d'alumine et, d'autre part, d'une phase active comprenant une combinaison de platine et de palladium contenant au moins 0,1% en poids de chacun d'eux et, de préférence, de 0,25 à 1 % en poids.

**[0045]** De préférence, le support solide contient entre 15% et 30% en poids de liant d'alumine par rapport au poids total de la silice-alumine et du liant d'alumine, et la silice-alumine contient entre 15% et 30% en poids d'alumine.

**[0046]** L'étape d'hydrodésulfuration est réalisée dans des conditions permettant d'obtenir une coupe d'hydrocarbures désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 50 ppm en poids.

**[0047]** De préférence, l'hydrodésulfuration est réalisée dans des conditions permettant d'obtenir une coupe d'hydrocarbures désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 10 ppm en poids et, encore plus préférentiellement, inférieure ou égale à 2 ppm en poids.

**[0048]** La troisième étape du procédé de l'invention consiste à soumettre la coupe d'hydrocarbures désulfurée à une hydrogénation contrôlée en présence d'un catalyseur et d'hydrogène.

**[0049]** Cette étape a pour but de transformer au moins en partie les hydrocarbures cycliques insaturés présents en grande quantité dans la coupe désulfurée en composés naphthéniques.

**[0050]** Le catalyseur d'hydrogénation utilisé est constitué d'un support solide et d'une phase active.

**[0051]** Le support solide peut être tout oxyde minéral réfractaire et avantageusement choisi parmi les silices, les alumines et les silices-alumines.

**[0052]** De préférence, le support solide est une alumine désactivée.

**[0053]** Le métal hydrogénant est le nickel. La teneur du catalyseur d'hydrogénation en nickel est comprise entre 10% et 70% en poids.

**[0054]** Elle est de préférence comprise entre 20% et 30% en poids en phase très dispersée (catalyseur obtenu par imprégnation) et entre 40% et 65% en poids en phase classique (catalyseur obtenu par extrusion). L'étape d'hydrogénation contrôlée a lieu à une température comprise entre 80°C et 250°C, de préférence comprise entre 100°C et 240°C.

**[0055]** Le rapport  $H_2/HC$  (hydrogène sur hydrocarbures) est compris entre 100 et 1000 inclus.

**[0056]** La pression partielle d'hydrogène est comprise entre 50 et  $160 \cdot 10^5$  Pa.

**[0057]** Les conditions d'hydrogénation sont contrôlées de manière à hydrogéner sélectivement les hydrocarbures cycliques insaturés en naphènes.

**[0058]** De préférence, les conditions d'hydrogénation sont contrôlées de manière à hydrogéner sélectivement les hydrocarbures aromatiques en naphènes.

**[0059]** Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, l'étape d'hydrogénation contrôlée est suivie d'une étape de fractionnement par distillation de la coupe hydrogénée, pour obtenir plusieurs coupes ayant des intervalles de distillation plus étroits.

**[0060]** Ainsi, selon un mode préféré de l'invention on peut notamment sélectionner des coupes d'hydrocarbures issues de l'étape d'hydrogénation contrôlée telles qu'une coupe légère dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 100-205°C, une coupe intermédiaire dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 170-270°C et une coupe lourde dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 200-400°C.

**[0061]** De manière encore plus préférée, l'étape de fractionnement peut consister à sélectionner des coupes ayant des intervalles de distillation dont l'amplitude est inférieure ou égale à 55°C, de préférence inférieure ou égale à 30°C.

**[0062]** Le choix de coupes d'hydrocarbures plus fines permet d'obtenir des produits finaux ayant des propriétés spécifiques, pouvant trouver des applications diverses et être valorisés dans des domaines différents.

**[0063]** Les produits issus de la coupe légère, dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 100-205°C peuvent être valorisés notamment comme solvants, par exemple pour les peintures et les vernis. Ils peuvent aussi trouver des applications pour le dégraissage des métaux.

**[0064]** Les produits issus de la coupe intermédiaire, dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 170-270°C, peuvent notamment trouver des applications comme solvants de peintures et vernis, comme agents de dégraissage des métaux ou encore comme agents de laminage de l'aluminium.

**[0065]** Enfin, les produits issus de la coupe lourde dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 200-400°C peuvent être utilisés notamment comme solvants pour encre d'imprimerie ou comme remplaçants des huiles silicones dans les mastics silicones.

**[0066]** Les applications des produits obtenus par le procédé de l'invention ne sont pas limitées aux utilisations mentionnées ci-dessus.

## EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

**[0067]** L'invention sera mieux comprise à l'aide de la figure 1 annexée, représentant schématiquement un dispositif de fabrication de solvant naphénique selon le procédé de l'invention.

**[0068]** Dans une première étape, la charge hydrocarbonée contenant au moins 70% en volume de composés cycliques insaturés est soutirée, par la ligne 5, d'une colonne 1 de fractionnement des effluents d'une unité de craquage catalytique non représentée sur la figure.

**[0069]** La charge riche en composés cycliques insaturés est injectée par la ligne 5 dans une unité 2 d'hydrodésulfuration, où elle subit une désulfuration en présence d'un catalyseur de désulfuration et d'hydrogène, pour produire une coupe au moins partiellement désulfurée, soutirée par la ligne 6.

**[0070]** La coupe désulfurée est injectée par la ligne 6 dans une unité 3 d'hydrogénation contrôlée, où elle subit une hydrogénation contrôlée en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'hydrogène, pour produire une coupe d'hydrocarbures contenant au moins 70% en poids de naphènes, soutirée par la ligne 7.

**[0071]** Cette coupe d'hydrocarbures riche en naphènes peut ensuite être envoyée par la ligne 7 vers une colonne 4 de séparation pour être fractionnée en plusieurs coupes ayant des intervalles de distillation plus étroits. Une fraction légère peut être soutirée par la ligne 8, une fraction intermédiaire par la ligne 9, et une fraction lourde par la ligne 10, pour être ensuite valorisées dans différentes applications.

## EXEMPLE

**[0072]** L'exemple qui suit vise uniquement à illustrer l'invention, et ne saurait en limiter la portée.

**[0073]** On traite selon le procédé de l'invention une coupe d'hydrocarbures issue de craquage catalytique, dont les caractéristiques sont reportées dans les Tableaux 1 et 2 ci-dessous.

## EP 1 447 437 B1

TABLEAU 1 : Distillation ASTM D86 de la coupe à traiter.

| Coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique |                  |
|-----------------------------------------------------|------------------|
| % distillé (volume)                                 | Température (°C) |
| Point initial                                       | 142              |
| 5                                                   | 154              |
| 10                                                  | 158              |
| 50                                                  | 177              |
| 70                                                  | 185              |
| 90                                                  | 203              |
| 95                                                  | 219              |
| Point final                                         | 234              |

TABLEAU 2 : Caractéristiques de la coupe à traiter.

| Coupe d'hydrocarbures issue du craquage catalytique |         |
|-----------------------------------------------------|---------|
| Caractéristiques                                    | Valeurs |
| Densité à 15°C                                      | 0,8417  |
| Teneur en naphènes (% en poids)                     | 8,0     |
| Teneur en aromatiques (% en poids)                  | 75,3    |
| Teneur en cyclo-oléfines (% en poids)               | 3,2     |
| Indice de brome (mg Br / 100g)                      | 3499    |
| Teneur en composés soufrés (% en poids)             | 0,076   |
| Point d'aniline (°C)                                | 23      |

**[0074]** Les conditions opératoires des différentes étapes du traitement sont reportées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3 : Conditions opératoires

| HYDRODESULFURATION                                     |                  |
|--------------------------------------------------------|------------------|
| Catalyseur                                             | CoMo sur alumine |
| Pression partielle H <sub>2</sub> (10 <sup>5</sup> Pa) | 58,6             |
| Température (°C)                                       | 315              |
| HYDROGENATION CONTROLEE                                |                  |
| Catalyseur                                             | Ni sur alumine   |
| Pression partielle H <sub>2</sub> (10 <sup>5</sup> Pa) | 51               |
| Température (°C)                                       | 130              |
| Rapport H <sub>2</sub> /HC (Nlitre/litre)              | 300              |

**[0075]** Dans le cas de cet exemple, la coupe traitée n'a pas été fractionnée dans une colonne de distillation après l'étape d'hydrogénation contrôlée.

**[0076]** Les caractéristiques du fluide hydrocarboné obtenu sont consignées dans le Tableau 4.

TABLEAU 4 : Caractéristiques du fluide hydrocarboné obtenu.

| Caractéristiques                          | Valeurs |
|-------------------------------------------|---------|
| Densité à 15°C                            | 0,7856  |
| Teneur en naphthènes (% en poids)         | 86,5    |
| Teneur en aromatiques (ppm en poids)      | 100     |
| Indice de brome (mg Br/ 100g)             | 36      |
| Teneur en composés soufrés (ppm en poids) | 0,4     |
| Point d'aniline (°C)                      | 56,4    |

[0077] Dans les Tableaux 2 et 4 :

- Le point d'aniline est mesuré par la méthode ISO 2977,
- L'indice de brome est mesuré par la méthode ASTM D2710.

[0078] Cette méthode détermine le taux de composés réactifs au brome présents dans une coupe hydrocarbonée. Elle permet ainsi de déterminer le taux de composés insaturés présents dans la coupe.

[0079] Plus la coupe hydrocarbonée est riche en composés insaturés, plus l'indice de brome est élevé.

[0080] Les résultats du Tableau 4 ci-dessus montrent que le procédé de l'invention a permis de fabriquer, à partir d'une coupe très aromatique (75,3 % en poids), un produit hydrocarboné apte à être valorisé comme solvant non toxique et non polluant.

[0081] En effet, le produit final obtenu ne contient plus que 100 ppm en poids de composés aromatiques et moins de 1 ppm en poids de composés soufrés. Il est débarrassé des composés toxiques présents dans la coupe initiale.

[0082] Une grande partie des composés insaturés présents dans la coupe initiale ont disparu, en particulier les composés aromatiques, transformés en composés naphténiques.

[0083] Cette forte teneur en composés naphténiques lui permet néanmoins de présenter un bon pouvoir solvant et ainsi d'être valorisé en tant que tel.

## Revendications

1. Procédé de préparation d'un fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphténiques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 500ppm en poids, **caractérisé en ce qu'il** comprend :

- (a) au moins une étape de soutirage, d'une colonne de fractionnement des effluents d'une unité de conversion sans apport d'hydrogène, d'une coupe d'hydrocarbures dont l'intervalle de distillation est compris dans une gamme allant de 100°C à 400°C et qui contient au moins 70% en volume d'hydrocarbures cycliques insaturés,
- (b) au moins une étape d'hydrodésulfuration de ladite coupe, de manière à obtenir une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure à 50 ppm en poids,
- (c) au moins une étape d'hydrogénation contrôlée de ladite coupe désulfurée, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant entre 10 et 70% en poids de nickel déposé sur un support solide, à une température comprise entre 80°C et 250°C et une pression partielle d'hydrogène comprise entre 50 et 160.10<sup>5</sup> Pa, les conditions de l'hydrogénation contrôlée étant choisies de manière à obtenir un fluide hydrocarboné ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 500ppm en poids,
- (d) au moins une étape de récupération du fluide hydrocarboné contenant au moins 70% en poids d'hydrocarbures naphténiques et ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques inférieure ou égale à 500 ppm en poids issu de l'étape (c).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'unité de conversion sans apport d'hydrogène est une unité de craquage catalytique.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'unité de conversion sans apport d'hydrogène est un vapocraqueur.

## EP 1 447 437 B1

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de l'étape (a) a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 135°C à 330°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de l'étape (a) a un intervalle de distillation compris dans la gamme allant de 145°C à 260°C.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures cycliques insaturés présents dans la coupe d'hydrocarbures soutirée lors de l'étape (a) appartiennent au groupe constitué par les composés aromatiques, les composés thiophéniques, les composés benzothiophéniques, les composés soufrés cycliques insaturés, les composés azotés cycliques insaturés, les cyclo-oléfines, et leurs mélanges.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures cycliques insaturés présents dans la coupe d'hydrocarbures soutirée à l'étape (a) sont des composés aromatiques et/ou des cyclo-oléfines.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'étape d'hydrodésulfuration à laquelle est soumise la coupe d'hydrocarbures conduit à une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 10 ppm en poids.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'étape d'hydrodésulfuration à laquelle est soumise la coupe d'hydrocarbures conduit à une coupe désulfurée ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 2 ppm en poids.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend au moins un métal choisi parmi les métaux du groupe VI, les métaux du groupe VIII ou leurs mélanges, sur un support à base d'un ou plusieurs oxydes réfractaires, préférentiellement d'alumine, silice et/ ou leurs mélanges.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydrodésulfuration comprend :
- une phase active comprenant une combinaison de platine et de palladium contenant au moins 0,1 % en poids de chacun d'eux et, de préférence, de 0, 25 à 1 % en poids, et
  - un support solide comprenant une silice-alumine, dispersée dans un liant alumine, ledit support contenant entre 15% et 30% en poids de liant alumine par rapport au poids total de la silice-alumine et du liant alumine, et ladite silice -alumine contenant entre 15% et 30% en poids d'alumine.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'hydrogénation contrôlée est suivie d'une étape de fractionnement par distillation de la coupe hydrogénée de manière à obtenir au moins une coupe étroite ayant un intervalle de distillation dont l'amplitude est inférieure ou égale à 55°C.
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'on réalise l'étape de fractionnement de manière à obtenir au moins une coupe étroite ayant un intervalle de distillation dont l'amplitude est inférieure ou égale à 30°C.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'étape de fractionnement du fluide hydrocarboné récupéré à l'étape (d) permet de sélectionner :
- une coupe légère dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 100 -205°C ;
  - une coupe intermédiaire dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 170 -270°C ;
  - une coupe lourde dont l'intervalle de distillation est compris dans la gamme 200 - 400°C.

## Claims

1. Process for the preparation of a hydrocarbon fluid comprising at least 70% by weight of naphthenic hydrocarbons and having a content of aromatic hydrocarbons of less than or equal to 500 ppm by weight, **characterized in that** it comprises:
- (a) at least one stage of withdrawal, from a column for the fractionation of the effluents from a conversion unit



devoid of hydrogen contribution, of a hydrocarbon fraction, the distillation interval of which is within a range extending from 100°C to 400°C and which comprises at least 70% by volume of unsaturated cyclic hydrocarbons,  
 - (b) at least one stage of hydrodesulphurization of the said fraction, so as to obtain a desulphurized fraction having a sulphur content of less than 50 ppm by weight,

- (c) at least one stage of controlled hydrogenation of the said desulphurized fraction, in the presence of hydrogen and of a catalyst comprising between 10 and 70% by weight of nickel deposited on a solid support, at a temperature of between 80°C and 250°C and a partial hydrogen pressure of between 50 and  $160 \times 10^5$  Pa, the controlled hydrogenation conditions being chosen so as to obtain a hydrocarbon fluid having a content of aromatic hydrocarbons of less than or equal to 500 ppm by weight,

- (d) at least one stage of recovery of the hydrocarbon fluid, comprising at least 70% by weight of naphthenic hydrocarbons and having a content of aromatic hydrocarbons of less than or equal to 500 ppm by weight, resulting from stage (c).

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the conversion unit devoid of hydrogen contribution is a catalytic cracking unit.

3. Process according to Claim 1, **characterized in that** the conversion unit devoid of hydrogen contribution is a steam cracker.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the hydrocarbon fraction withdrawn during stage (a) has a distillation interval within the range extending from 135°C to 330°C.

5. Process according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the hydrocarbon fraction withdrawn during stage (a) has a distillation interval within the range extending from 145°C to 260°C.

6. Process according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the unsaturated cyclic hydrocarbons present in the hydrocarbon fraction withdrawn during stage (a) belong to the group consisting of aromatic compounds, thiophene compounds, benzothiophene compounds, unsaturated cyclic sulphur-comprising compounds, unsaturated cyclic nitrogen-comprising compounds, cycloolefins and their mixtures.

7. Process according to any one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the unsaturated cyclic hydrocarbons present in the hydrocarbon fraction withdrawn in stage (a) are aromatic compounds and/or cycloolefins.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the hydrodesulphurization stage to which the hydrocarbon fraction is subjected results in a desulphurized fraction having a sulphur content of less than or equal to 10 ppm by weight.

9. Process according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the hydrodesulphurization stage to which the hydrocarbon fraction is subjected results in a desulphurized fraction having a sulphur content of less than or equal to 2 ppm by weight.

10. Process according to any one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the hydrodesulphurization catalyst comprises at least one metal, chosen from metals of Group VI, metals of Group VIII or their mixtures, on a support based on one or more refractory oxides, preferably on alumina, silica and/or their mixtures.

11. Process according to any one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the hydrodesulphurization catalyst comprises:

- an active phase comprising a combination of platinum and palladium comprising at least 0.1% by weight of each of them and preferably from 0.25% to 1 % by weight, and

- a solid support comprising a silica/alumina dispersed in an alumina binder, the said support comprising between 15% and 30% by weight of alumina binder, with respect to the total weight of the silica/alumina and alumina binder, and the said silica/alumina comprising between 15% and 30% by weight of alumina.

12. Process according to one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the controlled hydrogenation is followed by a stage of fractionation by distillation of the hydrogenated fraction so as to obtain at least one close-cut fraction having a distillation interval with a magnitude of less than or equal to 55 °C.

13. Process according to Claim 12, **characterized in that** the fractionation stage is carried out so as to obtain at least

one close-cut fraction having a distillation interval with a magnitude of less than or equal to 30 °C.

14. Process according to any one of Claims 1 to 13, **characterized in that** the stage of fractionation of the hydrocarbon fluid recovered in stage (d) makes it possible to select:

- a light fraction, the distillation interval of which is within the range 100-205°C;
- an intermediate fraction, the distillation interval of which is within the range 170-270°C;
- a heavy fraction, the distillation interval of which is within the range 200-400°C.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Bereiten eines Kohlenwasserstofffluids, das zumindest 70 Gew.-% Naphten-Kohlenwasserstoffe enthält und einen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweist, der kleiner gleich 500 Gew.-ppm ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** es enthält:

(a) zumindest einen Schritt des Entnehmens aus einer Fraktioniersäule von Ausflüssen einer Einheit zur Umwandlung ohne Zufuhr von Wasserstoff eines Verschnitts von Kohlenwasserstoffen, dessen Destillationsintervall in einem Bereich liegt, der von 100°C bis 400°C geht, und der zumindest 70 Vol.-% an ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen enthält,

(b) zumindest einen Schritt des Hydrodesulfurierens des Verschnitts zum Gewinnen eines entschwefelten Verschnitts, der einen Schwefelgehalt von weniger als 50 Gew.-ppm hat,

(c) zumindest einen Schritt des gesteuerten Hydrierens des entschwefelten Verschnitts in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators, der zwischen 10 et 70 Gew.-% Nickel enthält, das auf einem festen Träger abgelagert ist, bei einer Temperatur, die zwischen 80°C et 250°C liegt, und einem Partialdruck des Wasserstoffs, der zwischen 50 et 160\*10<sup>5</sup> Pa liegt, wobei die Bedingungen des gesteuerten Hydrierens so gewählt werden, dass ein Kohlenwasserstofffluid gewonnen wird, das einen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweist, der kleiner gleich 500 Gew.-ppm ist

(d) zumindest einen Schritt des Rückgewinnens des Kohlenwasserstofffluids, das zumindest 70 Gew.-% Naphten-Kohlenwasserstoffe enthält und einen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweist, der kleiner gleich 500 Gew.-ppm ist, das aus Schritt (c) hervorgeht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einheit zur Umwandlung ohne Zufuhr von Wasserstoff eine Einheit zum katalytischen Cracken ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einheit zur Umwandlung ohne Zufuhr von Wasserstoff ein Dampfcracker ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verschnitt von Kohlenwasserstoffen, der während des Schritts (a) herausgezogen wird, ein Destillationsintervall hat, das in einem Bereich liegt, der von 135°C bis 330°C geht.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verschnitt von Kohlenwasserstoffen, der während des Schritts (a) herausgezogen wird, ein Destillationsintervall hat, das in einem Bereich liegt, der von 145°C bis 260°C geht.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe, die in dem Verschnitt von Kohlenwasserstoffen vorhanden sind, der während des Schritts (a) herausgezogen wird, zu einer Gruppe gehören, die gebildet ist aus den aromatischen Verbindungen, den Thiophen-Verbindungen, den Benzothiophen-Verbindungen, den ungesättigten zyklischen Schwefelverbindungen, den ungesättigten zyklischen Stickstoffverbindungen, den zyklischen Olefinen und deren Mischungen.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe, die in dem Verschnitt von Kohlenwasserstoffen vorhanden sind, der in dem Schritt (a) herausgezogen wird, aromatische Verbindungen und / oder zyklische Olefine sind.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Hydrodesulfurierens, dem der Verschnitt von Kohlenwasserstoffen unterworfen wird, zu einem entschwefelten Verschnitt führt, der

einen Schwefelgehalt von kleiner gleich 10 Gew.-ppm hat.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Hydrodesulfurierens, dem der Verschnitt von Kohlenwasserstoffen unterworfen wird, zu einem entschwefelten Verschnitt führt, der einen Schwefelgehalt von kleiner gleich 2 Gew.-ppm hat.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator des Hydrodesulfurierens zumindest ein Metall enthält, das gewählt ist aus den Metallen der Gruppe VI, den Metallen der Gruppe VIII oder ihren Mischungen, auf einem Träger auf der Basis eines oder mehrerer hitzebeständiger Oxide, vorzugsweise aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder deren Mischungen.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator des Hydrodesulfurierens enthält:

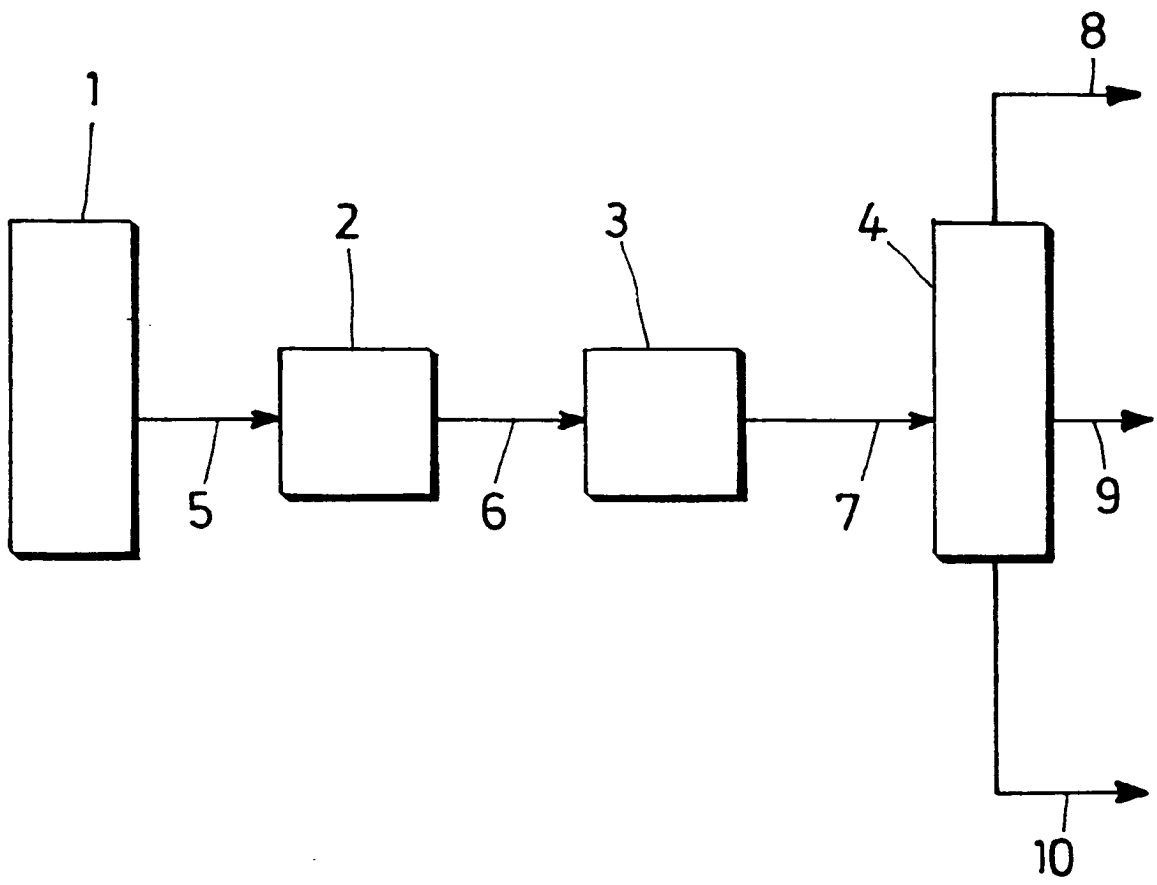
eine aktive Phase, die eine Kombination von Platine und Palladium enthält, die mindestens 0,1 Gew.-% von jedem von ihnen aufweist, vorzugsweise von 0,25 bis 1 Gew.-%, und einen festen Träger, der ein Siliziumdioxid-Aluminiumoxid enthält, das in einem Aluminiumoxidbinder dispergiert ist, wobei der Träger zwischen 15 Gew.-% und 30 Gew.-% Aluminiumoxidbinder mit Bezug auf das Gesamtgewicht des Siliziumdioxid-Aluminiumoxids und des Aluminiumoxidbinders enthält und das Siliziumdioxid-Aluminiumoxid zwischen 15 Gew.-% und 30 Gew.-% Aluminiumoxid enthält.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem gesteuerten Hydrieren ein Schritt des Fraktionierens folgt durch Destillation des Verschnitts von Kohlenwasserstoffen zum Gewinnen zumindest eines schmalen Verschnitts, der ein Destillationsintervall aufweist, dessen Größe kleiner gleich 55°C ist.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Fraktionierens so verwirklicht wird, dass zumindest ein schmaler Verschnitt gewonnen wird, der ein Destillationsintervall aufweist, dessen Größe kleiner gleich 30°C ist.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Fraktionierens des Kohlenwasserstofffluids, das in Schritt (d) zurückgewonnen wird, es ermöglicht, auszuwählen:

einen leichten Verschnitt, dessen Destillationsintervall in einem Bereich von 100°C bis 205°C liegt, einen mittleren Verschnitt, dessen Destillationsintervall in einem Bereich von 170°C bis 270°C liegt, und einen schweren Verschnitt, dessen Destillationsintervall in einem Bereich von 200°C bis 400°C liegt.



**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

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

**Documents brevets cités dans la description**

- US 3996304 A [0013]
- US 4875992 A [0019]
- US 6210561 B [0020]