

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 205 531 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

15.05.2002 Bulletin 2002/20

(51) Int Cl.7: **C10G 45/32**

(21) Numéro de dépôt: **00203887.5**

(22) Date de dépôt: **07.11.2000**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **ATOFINA Research**

7181 Seneffe (Feluy) (BE)

(72) Inventeurs:

- **Olivier, Catherine**
1460 Ittre (BE)
- **Vermeiren, Walter**
3530 Houthalen (BE)
- **Dath, Jean-Pierre**
7970 Beloeil (BE)

(54) **Procédé d'hydrotraitement d'un mélange de composés hydrocarbonés, riche en oléfines et en composés aromatiques**

(57) Procédé d'hydrotraitement d'un mélange de composés hydrocarbonés de C4 à C8, riche en oléfines et en composés monoaromatiques, par hydrogénation en présence d'un catalyseur solide caractérisé en ce qu'on introduit un précurseur d'ammoniac dans la char-

ge de composés hydrocarbonés et que le catalyseur comprend au moins un métal de transition supporté sur au moins un oxyde réfractaire.

EP 1 205 531 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'hydrotraitement d'un mélange de composés hydrocarbonés comprenant de quatre à huit atomes de carbone, riche en oléfines et en composés monoaromatiques. Il concerne plus particulièrement l'hydrotraitement des coupes résultant de la distillation de pétroles bruts, du vapocraquage, du réformage catalytique, du craquage catalytique, du cokage ou de tous procédés produisant de telles coupes et les coupes issues du traitement de la houille comme les essences de houille.

[0002] Il est bien connu d'hydrotraiter toutes les coupes issues de la distillation des pétroles bruts en présence d'hydrogène et d'un catalyseur constitué de métaux de transition supportés sur des oxydes réfractaires. Il est beaucoup moins évident d'hydrotraiter dans ces conditions des mélanges hydrocarbonés contenant de fortes quantités d'oléfines de composés de C4 à C8 et contenant de fortes proportions de composés monoaromatiques tels que le benzène, le toluène et le xylène. Au cours de l'hydrotraitement, il y a hydrogénation totale ou partielle des oléfines et des dioléfines et oligomérisation des composés monoaromatiques formant des composés en C12 et plus. Or lorsque la charge hydrogénée et désulfurée subit ultérieurement le traitement classique de distillation extractive par solvant afin d'extraire les composés monoaromatiques contenus, certains oligomères présents, formés lors de l'hydrotraitement ne peuvent être éliminés du solvant car leur point d'ébullition est trop proche de celui du solvant. En conséquence, ces oligomères s'accumulent dans le solvant d'extraction et il devient périodiquement nécessaire d'arrêter la distillation pour changer le solvant afin de l'épurer. Le coût de cette opération n'est pas négligeable en ce qu'il comprend le coût d'épuration du solvant, le coût d'achat éventuel du nouveau solvant propre, le coût opératoire lié à l'interruption de l'unité pour changer de solvant et le coût correspondant à la perte en composés monoaromatiques qui ne peuvent être vendus.

[0003] Ces problèmes d'hydrogénation sélective des composés oléfiniques en présence de fortes quantités de composés aromatiques ont été résolus dans le brevet français 2.376.100. Ce brevet propose de prétraiter le catalyseur supporté constitué d'au moins un métal noble sur alumine, comme le ruthénium, le rhodium, le platine et/ou le palladium par un courant d'ammoniac gazeux et éventuellement en continuant le traitement par injection de cet ammoniac gazeux dans le réacteur durant l'hydrogénation elle-même. Un tel traitement présente l'inconvénient majeur de devoir prétraiter le catalyseur in-situ dans une atmosphère contrôlée d'ammoniac seul ou en mélange avec un autre gaz inerte tel que l'azote, donc sous pression. Une telle situation est peu appréciée en milieu industriel car elle impose des contraintes de sécurité. En outre, par cette voie, il est difficile de contrôler la quantité d'ammoniac mis en contact avec le catalyseur : une quantité trop importante d'ammoniac conduit à une désactivation du catalyseur, y compris pour les réactions es-

comptées.

[0004] La présente demande vise donc un procédé qui ne nécessite ni prétraitement du catalyseur, ni d'introduction de composés azotés gazeux dans le gaz d'hydrogénation. Elle vise un procédé simple qui peut être facilement mis en oeuvre quelle que soit l'unité d'hydrotraitement, avec un catalyseur peu onéreux comparé aux catalyseurs contenant des métaux nobles tels que le platine et le palladium, qui peut s'adapter aux charges dont la composition peut varier en concentration en oléfines et en composés monoaromatiques et qui permet une bonne désulfuration de la charge.

[0005] On entend ici par oléfines les composés monooléfiniques et dioléfiniques généralement présents dans les charges envoyées pour hydrotraitement.

[0006] La présente invention a donc pour objet un procédé d'hydrotraitement d'un mélange de composés hydrocarbonés de C4 à C8, riche en oléfines et en composés monoaromatiques, par hydrogénation en présence d'un catalyseur solide caractérisé en ce qu'on introduit un précurseur d'ammoniac dans la charge de composés hydrocarbonés et que le catalyseur comprend au moins un métal de transition supporté sur au moins un oxyde réfractaire.

[0007] On entend par métal de transition tout métal de transition à l'exception des métaux dits nobles, notamment le platine et le palladium.

[0008] Un des avantages du procédé est lié à l'introduction d'un précurseur d'ammoniac dans la charge qui permet de libérer au cours de la réaction, de l'ammoniac gazeux qui est présent lors de la réaction d'hydrogénation sélective des oléfines et qui peut être récupéré et recyclé avec l'hydrogène inutilisé. Parmi les autres avantages liés à l'invention, ce procédé permet de contrôler avec précision la quantité d'ammoniac libéré au cours de la réaction d'hydrotraitement. En outre, il permet de limiter les réactions non souhaitées d'oligomérisation tout en maintenant une excellente activité du catalyseur pour les réactions souhaitées d'hydrogénation sélective des oléfines et de désulfuration de la charge.

[0009] Sans être liée par une théorie, la Demanderesse a constaté que d'une part, l'oligomérisation des composés aromatiques résulte de la présence de sites acides sur le catalyseur, ces sites étant de forces acides variables. D'autre part, l'efficacité de la réaction d'hydrotraitement dépend de l'électrodéficience du support catalytique qui elle-même est corrélée avec son acidité.

[0010] Il s'agit donc de bloquer sélectivement les sites responsables des réactions d'oligomérisation des composés aromatiques, sites dont la force acide est telle qu'ils restent saturés d'ammoniac dans les conditions retenues de température et pression pour la réaction d'hydrotraitement dans le cadre de la présente invention. Malgré tout, dans ces conditions, il reste suffisamment de sites électrodéficients pour maintenir une bonne activité du procédé d'hydrotraitement.

[0011] De façon plus précise, dans le cadre de la présente invention, on injecte au plus 1000 ppm en poids d'équivalent molaire azote de précurseur d'ammoniac dans la charge. Pour une efficacité optimale du procédé selon l'invention, on injectera de 5 à 1000 ppm en poids d'équivalent molaire azote de précurseur d'azote, et de préférence de 10 à 200 ppm.

[0012] Pour la mise en oeuvre du procédé, les précurseurs d'ammoniac sont choisis parmi les composés azotés susceptibles de libérer de l'ammoniac gazeux dans les conditions de l'hydrotraitement.

[0013] Dans un mode préféré de l'invention, le précurseur d'ammoniac est choisi parmi les amines linéaires et branchées, les polyamines, les imines, et l'urée et ses dérivés. Les amines et les polyamines sont choisies dans le groupe constitué par les mono, di et trialkylamines comprenant de 1 à 10 atomes de carbone par groupement alkyles, les groupements alkyles étant linéaires ou cycliques, et les polyalkylamines comprenant de 1 à 5 atomes d'azote, chaque groupement alkylés comprenant de 1 à 6 atomes de carbone sous forme linéaire ou ramifiée. Les amines et les polyamines préférées sont choisies parmi la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, la pentylamine, l'hexylamine, l'heptylamine, la cyclohexylamine, la cycloheptylamine, la diméthylamine, la diéthylamine la dipropylamine, la dibutylamine, la triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, la méthylènediamine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la butylènediamine, la diméthylènetriamine, la diéthylènetriamine, la dipropylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tripropylènetétramine, la tétraéthylènepentamine et la tétrapropylènepentamine, la cyclohexylamine, la triéthylamine et l'éthylènediamine étant préférées.

[0014] Le catalyseur nécessaire au procédé selon l'invention est constitué d'au moins un métal choisi dans le groupe constitué par le nickel, le cobalt, le molybdène, le vanadium et le tungstène ; le nickel seul et les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène et nickel/tungstène sont préférés. Ce ou ces métaux sont supportés sur au moins un oxyde réfractaire choisi parmi l'alumine, la silice, les silicoaluminés, les aluminophosphates, la zircone, la magnésie et les oxydes de titane, rutile et anatase, ces oxydes se présentant sous forme amorphe ou cristalline.

[0015] Pour une efficacité optimale de la réaction d'hydrotraitement, on opère à une température comprise entre 50 et 400°C, sous une pression comprise entre 10^6 Pa et 10^7 Pa, de préférence entre 3×10^6 Pa et 6×10^6 Pa, et une vvh variant de 0,5 à 10 h^{-1} .

[0016] Dans un mode préféré du procédé d'hydrotraitement, l'ammoniac gazeux formé excédentaire peut être recyclé dans le gaz de recycle riche en hydrogène. Ceci présente l'avantage de limiter la quantité de précurseur d'ammoniac injectée dans la charge.

[0017] Les exemples ci-après sont donnés pour illustrer l'invention sans vouloir en limiter la portée.

EXEMPLE I

[0018] Le présent exemple décrit les conditions dans lesquelles l'invention est réalisée en présentant le gain apporté par l'introduction de précurseur d'ammoniac dans une charge industrielle à hydrotraiter et cela pour différents précurseurs d'ammoniac et pour différentes concentrations de ceux-ci.

[0019] La charge à hydrotraiter est un mélange à 21 % en poids d'une coupe C6 de réformage et 79% en poids d'une coupe C6 d'essence de pyrolyse. Elle contient :

- 57% en poids de benzène
- 12% en poids d'oléfines
- 12 ppm en poids de soufre total

[0020] La teneur en benzène a été mesurée en application de la méthode UOP 744-86 référencée dans le « Laboratory test methods for petroleum and its products », publié par UOP Process Division, (UOP Inc. 20 UOP Plaza-Algonquin Mt Prospect Roads-Des Plaines-Illinois 60016).

La teneur en oléfines est déterminée par la mesure du nombre de brome en application de la norme ASTM D1159, et la teneur en soufre par la méthode ASTM D2622.

[0021] Trois précurseurs d'ammoniac ont été utilisés sur une unité pilote d'hydrotraitement pour 100ml de catalyseur, à une température de 200°C, une pression de 26.5×10^5 Pa, fonctionnant avec un rapport H₂/hydrocarbures de 230NI/l, la vvh de la charge étant de 1.6 h^{-1} .

[0022] Ces précurseurs sont la triéthylèneamine ou TEA, la cyclohexylamine ou CHA et l'éthylènediamine ou EDA.

[0023] L'efficacité pour chacun des essais effectués s'apprécie par rapport à la diminution du nombre de composés en C12 formés, à la diminution du nombre de brome et à la diminution de la teneur en soufre. Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-après.

EP 1 205 531 A1

TABLEAU I

Nature du précurseur	Equivalent N (ppm pds)	Teneur en C ₁₂ (ppm pds)	Indice de brome* (mgBr ₂ /100g)	Soufre (ppm pds)	Azote** (ppm pds)
Aucun	0	215	8	<0.5	<0.5
TEA	25	11	76	0.5	<0.5
	100	12	657	<0.5	<0.5
	200	13	758	1	<0.5
CHA	10	5	14	<0.5	<0.5
EDA	25	1	63	<0.5	<0.5
	30	1	99	0.5	<0.5

*indice de brome = 10^{-3} x nombre de brome

**déterminé par la norme ASTM D5762

[0024] Les résultats obtenus indiquent que l'injection de EDA, de TEA ou de CHA comme précurseurs d'ammoniac dans la charge entrant dans une unité d'hydrotraitement permet de notablement diminuer la formation de composés en C₁₂. On peut aisément constater qu'il est possible d'optimiser la quantité d'amine à ajouter à la charge afin de satisfaire simultanément aux spécifications en indice de brome, lié à la concentration d'oléfines, et à la concentration en soufre. On notera que les amines sont totalement décomposées au cours de la réaction puisque la teneur en azote est inférieure à 0.5ppm en poids.

EXEMPLE II

[0025] Le présent exemple vise à souligner l'efficacité du procédé quelles que soient les concentrations relatives de la charge en oléfines et en composés monoaromatiques.

[0026] Dans ce sens deux charges industrielles dont la composition est donnée ci-dessous ont été testées selon la procédure décrite dans l'exemple I mais à des températures de réaction différentes. Leur composition est donnée dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Charge	Nature	T°C	Nombre de brome (gBr ₂ /100g)	Benzène (%pds)	Soufre (ppm pds)
1	Coupe C6 essence de pyrolyse	240	30	85	60
2	21% (1) + 79% (2)	200	7	57	12

[0027] Dans l'exemple, on utilise la cyclohexylamine ou CHA comme précurseur d'ammoniac.

[0028] Les résultats obtenus avec et sans précurseur d'ammoniac pour chacune de ces charges sont donnés dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Charge	CHA (équiv. Molaire N en ppm pds)	Production de C ₁₂ (ppm pds)	Indice de brome (mgBr ₂ /100g)	Soufre (ppm pds)	Azote (ppm pds)
1	0	489	78	<0.5	<0.5
	40	8	83	<0.5	<0.5
2	0	276	11.5	<0.5	<0.5
	10	4.5	14	<0.5	<0.5

[0029] On constate d'après ce tableau que l'ajout du précurseur d'azote permet quelle que soit la nature de la charge de diminuer la formation de composés en C12 par oligomérisation, tout en maintenant les caractéristiques requises du produit final attendu, y compris en azote, le précurseur se décomposant totalement.

5

Revendications

10

1. Procédé d'hydrotraitement d'un mélange de composés hydrocarbonés de C4 à C8, riche en oléfines et en composés monoaromatiques, par hydrogénation en présence d'un catalyseur solide **caractérisé en ce qu'on** introduit un précurseur d'ammoniac dans la charge de composés hydrocarbonés et que le catalyseur comprend au moins un métal de transition supporté sur au moins un oxyde réfractaire.

15

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on injecte au plus 1000 ppm équivalent molaire azote de précurseur d'ammoniac dans les composés hydrocarbonés.

20

3. Procédé selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce qu'on** injecte de 5 à 1000 ppm équivalent molaire azote de précurseur d'azote, et de préférence de 10 à 200ppm.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** le précurseur d'ammoniac est choisi parmi les composés azotés susceptibles de libérer de l'ammoniac gazeux dans les conditions de l'hydrotraitement.

25

5. Procédé selon les revendications de 1 à 4 **caractérisé en ce que** le précurseur d'ammoniac est choisi parmi les amines linéaires et branchées, les polyamines, les imines, et l'urée et ses dérivés.

30

6. Procédé selon la revendication 5 **caractérisé en ce que** les amines et les polyamines sont choisies dans le groupe constitué par les mono, di et trialkylamines comprenant de 1 à 10 atomes de carbone par groupement alkyles, les groupements alkyles étant linéaires ou cycliques, et les polyalkylamines comprenant de 1 à 5 atomes d'azote, chaque groupement alkyles comprenant de 1 à 6 atomes de carbone sous forme linéaire ou ramifiée.

35

7. Procédé selon les revendications 5 et 6 **caractérisé en ce que** les alkylamines et les polyalkylamines sont choisies parmi la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, la pentylamine, l'hexylamine, l'heptylamine, la cyclohexylamine, la cycloheptylamine, la diméthylamine, la diéthylamine la dipropylamine, la dibutylamine, la triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, la méthylènediamine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la butylènediamine, la diméthylènetriamine, la diéthylènetriamine, la dipropylènetriamine, la triéthylènetétrammine, la tripropylènetétrammine, la tétraéthylènepentamine et la tétrapropylènepentamine, la cyclohexylamine, la triéthylamine, et l'éthylènediamine étant préférées.

40

8. Procédé selon les revendications 1 à 7 **caractérisé en ce que** la réaction d'hydrotraitement est effectuée à une température comprise entre 50 et 400°C, une pression comprise entre 10⁶ Pa et 10⁷Pa, de préférence entre 3x10⁶ Pa et 6x10⁶ Pa, et une vvh variant de 0,5 et 10h⁻¹.

45

9. Procédé selon les revendications 1 à 8 **caractérisé en ce que** l'oxyde réfractaire formant support dans le catalyseur est choisi parmi l'alumine, la silice, la zircone, les silicoaluminés, les aluminophosphates, la zircone, la magnésie et les oxydes de titane, rutile et anatase, sous forme amorphe ou cristalline.

50

10. Procédé selon les revendications 1 à 9 **caractérisé en ce que** dans le catalyseur, les métaux de transition sont choisis parmi le nickel, le cobalt, le molybdène, le vanadium et le tungstène pris seuls ou en mélange, le nickel seul et les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène et nickel/tungstène étant préférés.

55

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 **caractérisé en ce que** l'ammoniac gazeux formé excédentaire est recyclé dans le gaz de recycle riche en hydrogène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 20 3887

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,Y	FR 2 376 100 A (ENGELHARD MIN & CHEM) 28 juillet 1978 (1978-07-28) * le document en entier *	1-11	C10G45/32
Y	US 3 859 204 A (BRUNN LOUIS W ET AL) 7 janvier 1975 (1975-01-07) * colonne 14, ligne 65 - colonne 15, ligne 2; revendication 1 *	1-11	
A	US 4 112 007 A (SANFILIPPO DOMENICO ET AL) 5 septembre 1978 (1978-09-05) * le document en entier *	1-11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C10G
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		2 avril 2001	Michiels, 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 03/92 (P04C02)

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

EP 00 20 3887

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.

02-04-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2376100 A	28-07-1978	AU 516847 B	25-06-1981
		AU 3192677 A	28-06-1979
		CA 1091700 A	16-12-1980
		DE 2758274 A	29-06-1978
		GB 1555270 A	07-11-1979
		IT 1093082 B	19-07-1985
		JP 53082704 A	21-07-1978
US 3859204 A	07-01-1975	AUCUN	
US 4112007 A	05-09-1978	IT 1038403 B	20-11-1979
		AU 504280 B	11-10-1979
		AU 1380276 A	17-11-1977
		BE 842104 A	22-11-1976
		CA 1061804 A	04-09-1979
		DD 124970 A	23-03-1977
		DE 2622917 A	25-11-1976
		DK 226576 A,B,	24-11-1976
		FR 2311767 A	17-12-1976
		GB 1545287 A	02-05-1979
		JP 1336359 C	11-09-1986
		JP 51143601 A	10-12-1976
		JP 61001406 B	17-01-1986
		NL 7605575 A,C	25-11-1976
		NO 761734 A,B,	24-11-1976
		SE 421785 B	01-02-1982
		SE 7605828 A	24-11-1976
		SU 749363 A	15-07-1980
		ZA 7602825 A	27-04-1977

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