



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 336 648 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
20.08.2003 Bulletin 2003/34

(51) Int Cl.7: **C10G 65/04**

(21) Numéro de dépôt: **03290339.5**

(22) Date de dépôt: **11.02.2003**

(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 SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO

(72) Inventeurs:
• **Benazzi, Eric**
78400 Chatou (FR)
• **Bourges, Patrick**
92500 Rueil Malmaison (FR)
• **Gueret, Christophe**
69560 St Romain en Gal (FR)
• **Marion, Pierre**
92160 Anthony (FR)

(30) Priorité: **15.02.2002 FR 0201970**

(71) Demandeur: **Institut Francais du Petrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(54) **Procédé d'amélioration de coupes gazoles aromatiques et naphteno-aromatiques**

(57) Procédé de transformation d'une coupe gazole permettant de produire un carburant ayant une qualité conforme à des spécifications sévères en termes de teneur en soufre, teneur en aromatiques, d'indice de céthane, de température d'ébullition, T95, de 95 % des composés et de densité, d15/4, à 15°C. Ce procédé comprend une étape d'hydrorafinage et une étape ultérieure, cette dernière utilisant un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs d'hydrorafinage et

les catalyseurs comprenant au moins un oxyde mixte, un métal du groupe VIB, un métal non noble du groupe VIII. La conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'étape d'hydrorafinage, comprise entre 1 et 15 % en poids. La température, TR2, de l'étape ultérieure, est inférieure à la température, TR1, de l'étape d'hydrorafinage et l'écart entre les températures TR1 et TR2 est compris entre 0 et 80°C.

EP 1 336 648 A1

Description

- 5 [0001] La présente invention concerne le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Elle concerne plus particulièrement la conversion d'une coupe gazole et notamment la fabrication d'un carburant pour moteur à allumage par compression. Elle concerne également le carburant ainsi obtenu.
- [0002] Actuellement, les coupes gazoles, qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues d'un procédé de conversion tel que le craquage catalytique, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, azotés et soufrés.
- 10 [0003] Dans le cadre législatif de la majorité des pays industrialisés, il existe des contraintes concernant la teneur maximale de ces produits dans les carburants. D'autres contraintes sont également appliquées aux carburants, tels que l'indice de cétane qui doit être au-dessus d'un certain seuil, la densité, d15/4, à 15°C et la température, T95, d'ébullition (méthode ASTM D86) de 95 % des composants, ces deux dernières devant être, quant à elles, au-dessous d'une certaine limite.
- 15 [0004] Actuellement en Europe, un carburant doit présenter un indice de cétane supérieur à 51, une teneur en soufre inférieure à 350 ppm (parties par million en masse), une densité, d15/4, à 15°C inférieure à 0,845 g/cm³, une teneur en composés polyaromatiques inférieure à 11 % en poids et une température, T95, d'ébullition de 95 % de ses composants inférieure à 360°C.
- 20 [0005] Ces spécifications vont cependant faire l'objet de révisions visant à les rendre encore plus contraignantes. Par exemple en Europe, il est prévu pour 2005 de rabaisser la spécification de teneur en soufre maximale à 50 ppm, voire 10 ppm dans certains pays. Cependant, ces révisions contraignantes ne se limiteront pas uniquement à la teneur en soufre. Il est également envisagé d'augmenter le seuil de l'indice de cétane à 58, voire à une valeur plus élevée dans certains pays, ainsi que de réduire la densité d15/4 maximale à 0,825 g/cm³, la teneur maximale en composés polyaromatiques à 1 % en poids et la température T95 maximale à 340°C.
- 25 [0006] Il est donc nécessaire de mettre au point des procédés fiables, efficaces et économiquement viables permettant de produire des carburants ayant des caractéristiques améliorées en ce qui concerne l'indice de cétane, la teneur en composés polyaromatiques, en soufre et en azote, ainsi que la densité, d15/4, à 15°C et la température T95, d'ébullition de 95 % des composants du carburant.
- 30 [0007] Des procédés tels que l'hydrocraquage à haute pression permettent de produire, à partir de charges lourdes tels que des distillats sous vide, des coupes gazoles ayant une bonne qualité et répondant aux spécifications actuelles. Cependant, l'investissement pour une telle unité est généralement élevé. Par ailleurs, pour des coupes gazoles présentant une qualité moyenne, voire médiocre, ce type de procédé est souvent insuffisant et inadapté.
- 35 [0008] Les coupes gazoles proviennent généralement, soit de distillation directe de brut, soit de craquage catalytique : c'est à dire des coupes de distillats légers (initiales anglo-saxonnes LCO pour Light Cycle Oil), des coupes de fractions lourdes (initiales anglo-saxonnes HCO pour Heavy Cycle Oil), soit d'un autre procédé de conversion (co-kéfaction, viscoréduction, hydroconversion de résidu etc.) ou encore de gazoles issus de distillation de pétrole brut aromatique ou naphthénoaromatique de type Cerro-Negro, Zuata, El Pao. Il est particulièrement important de produire un effluent pouvant être directement et intégralement valorisé en tant que coupe carburant de très haute qualité.
- 40 [0009] Les procédés classiques, tel que l'hydrocraquage à haute pression, permettent d'augmenter l'indice de cétane, de diminuer la teneur en soufre et de satisfaire aux spécifications actuelles pour certaines charges présentant déjà initialement des qualités intéressantes. Cependant, dans le cas des coupes gazoles provenant d'un procédé de conversion de type craquage catalytique tels que les LCO, ou bien des coupes gazoles issues de la distillation de pétrole bruts, c'est à dire des coupes gazoles présentant des teneurs élevées en composés aromatiques ou naphthénoaromatiques, l'amélioration de la qualité de cette coupe gazole en terme d'indice de cétane, de teneur en soufre, de densité, d15/4, à 15°C, de température, T95, d'ébullition de 95 % des composants et de teneurs en composés polyaromatiques, atteint des limites qui ne peuvent être dépassées par les enchaînements des procédés classiques.
- 45 [0010] L'art antérieur révèle des procédés d'hydrogénation de coupes pétrolières particulièrement riches en composés aromatiques qui utilisent un catalyseur, par exemple le brevet US 5,037,532 ou la publication "Proceeding of the 14th World Petroleum Congress, 1994, p. 19-26". Ces documents font état de procédés conduisant à l'obtention de coupes hydrocarbonées pour lesquels une augmentation de l'indice de cétane est obtenue par une hydrogénation poussée des composés aromatiques.
- 50 [0011] Le brevet FR 2 777 290 propose un procédé combinant un hydrocraquage à une hydrogénation dans le but de diminuer la teneur en soufre et d'augmenter l'indice de cétane des carburants ainsi produits. Ce procédé, qui présente déjà de bonnes performances, doit cependant faire l'objet d'améliorations pour permettre de répondre aux exigences de plus en plus sévères qui seront requises dans la plupart des pays industrialisés.
- 55 [0012] Il a été trouvé un procédé amélioré combinant un hydrocraquage à une hydrogénation permettant de produire des carburants répondant à des spécifications encore plus sévères, non seulement avec une teneur maximale en soufre de 350 ppm, de préférence de 50 ppm, et un indice de cétane minimal de 51, de préférence de 53, en particulier de 58, mais également une température T95 maximale de 360°C, de préférence de 340°C, une teneur maximale en

composés polyaromatiques de 11 % en poids, de préférence de 6 % en poids, en particulier de 1 % en poids et une densité d15/4 maximum de 0,845 g/cm³, de préférence de 0,825 g/cm³. Les carburants obtenus par ce procédé amélioré présentent ainsi un indice de cétane élevé, une teneur en soufre réduite répondant aux spécifications actuelles et futures. Ils présentent, en outre, une température T95 d'ébullition une densité d15/4 et des teneurs en composés polyaromatiques suffisamment diminuées pour permettre de répondre, non seulement aux spécifications actuelles, et de préférence, aux prévisions des futures spécifications européennes de 2005.

[0013] Un objet de la présente invention est également de fournir un procédé pouvant être opéré dans des conditions simples et économiquement viables, et en particulier ne mettant pas en jeu des pressions élevées et conduisant à de bons rendements en gazole.

[0014] L'objet principal de la présente invention est donc de fournir un procédé de conversion d'une coupe gazole, notamment d'une coupe gazole à teneur élevée en composés aromatiques ou naphthéoaromatiques, permettant d'améliorer son indice de cétane et de diminuer ses teneurs en soufre, composés aromatiques et polyaromatiques tout en diminuant sa température T95 (ASTM D86) et sa densité d15/4, et ceci de manière à répondre aux spécifications futures les plus sévères qui seront appliquées aux coupes gazoles.

[0015] L'invention porte donc sur un procédé de transformation d'une coupe gazole comprenant :

a) au moins une étape d'hydrorafinage lors de laquelle on met en contact la coupe gazole avec un catalyseur, en présence d'hydrogène et à une température TR1, ledit catalyseur comprenant :

- un support minéral amorphe,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor,

et,

b) au moins une étape ultérieure lors de laquelle on met en contact, en présence d'hydrogène et à une température TR2, au moins une partie des produits issus de l'étape d'hydrorafinage avec un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs comprenant :

- un support minéral amorphe,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor,

et les catalyseurs comprenant :

- au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par les silice-alumines amorphes, les silice-alumine-titane et les silice-alumine-zircone,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et
- éventuellement un liant minéral,

dans lequel la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'étape d'hydrorafinage, comprise entre 1 et 15 % en poids, et en ce que la température, TR2, de l'étape ultérieure, est inférieure à la température, TR1, de l'étape d'hydrorafinage et que l'écart entre les températures TR1 et TR2 est compris entre 0 et 80°C.

[0016] Les conditions opératoires du procédé de l'invention ont, de manière surprenante, conduit à des carburants présentant, non seulement une teneur en soufre réduite et un indice de cétane plus élevé, mais aussi à une température, T95, d'ébullition de 95 % des composants, à une teneur en composés aromatiques et à une densité, d15/4, à 15°C ayant des valeurs plus basses.

[0017] Les charges gazoles à traiter sont généralement des gazoles légers, comme par exemple des gazoles de distillation directe, des gazoles de craquage catalytique fluide (initiales anglo-saxonnes FCC pour Fluid Catalytic Cracking) ou (LCO). Elles présentent généralement un point d'ébullition initial d'au moins 180°C et final d'au plus 370°C. La composition pondérale de ces charges par familles d'hydrocarbures est variable selon les intervalles. Selon les compositions habituellement rencontrées, les teneurs en paraffines sont comprises entre 5,0 et 30,0 % en poids et en naphthènes entre 5,0 et 60 % en poids. Les charges gazoles ont, de préférence, une teneur en composés aromatiques (incluant les composés polyaromatiques et naphthéoaromatiques) entre 20 % et 90 %, en particulier entre 40 et 80 % en poids.

[0018] Le procédé selon l'invention permet, lors de la première étape d'hydrorafinage de réduire la teneur en soufre,

la teneur en azote, la teneur en composés aromatiques et polyaromatiques, ainsi que d'augmenter l'indice de cétane.

[0019] Selon un aspect de l'invention, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est limitée à l'étape d'hydroraffinage. Ainsi, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 1 et 15 %, de préférence 5 et 15 % en poids. Les conditions opératoires à appliquer pour respecter ces taux de conversion favorisent la réduction de la teneur en composés aromatiques en les hydrogénant et augmente l'indice de cétane.

[0020] Selon un autre aspect de l'invention, l'étape ultérieure du procédé est opérée à une température inférieure à celle de l'étape d'hydroraffinage. Il a été constaté avec surprise que ceci permettait de compléter l'hydrogénation des composés aromatiques et des polyaromatiques tout en permettant néanmoins de réaliser un craquage modéré de la charge, puisque ledit craquage est réalisé à des températures relativement basses. Ainsi, l'écart entre la température TR1 de l'étape d'hydroraffinage et la température TR2 de l'étape ultérieure est comprise entre 0 et 80°C. Cet écart est, de préférence, compris entre 5°C et 70°C, spécialement entre 10°C et 60°C, en particulier entre 15°C et 50°C. Alternativement, cet écart peut être compris entre 11°C et 70°C, de préférence entre 13°C et 60°C, en particulier entre 15°C et 50°C.

[0021] Le procédé de l'invention permet ainsi d'augmenter, lors de l'étape ultérieure, le nombre de cétane tout en diminuant la densité, d15/4, et la température, T95, de la coupe gazole. Le carburant produit répond ainsi aux spécifications futures les plus sévères.

[0022] Selon un mode préférentiel de la présente invention, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, sur l'ensemble des deux étapes du procédé, maintenue au-dessous d'une certaine limite, au-delà de laquelle il a été trouvé que l'indice de cétane risquait d'être diminué du fait de la présence d'aromatiques. Ainsi, la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, sur l'ensemble des deux étapes du procédé, inférieure à 35 %, de préférence inférieure à 30 %, en particulier inférieure à 25 % en poids.

[0023] Selon l'invention, le catalyseur utilisé lors de l'étape d'hydroraffinage du procédé de la présente invention, appelé également catalyseur d'hydroraffinage, comprend sur un support minéral amorphe, au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments, au moins un métal non noble du groupe VIII de cette même classification et au moins un élément promoteur. Les métaux des groupes VIB et VIII constituent l'élément hydro-déshydrogénant du catalyseur d'hydroraffinage.

[0024] De façon avantageuse, pendant l'étape d'hydroraffinage, la charge est mise en contact avec un catalyseur d'hydroraffinage comprenant au moins un support, au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique, au moins un élément du groupe VIII de cette même classification, au moins un élément promoteur, ce dernier étant déposé sur ledit catalyseur, éventuellement au moins un élément du groupe VIIB tel que le manganèse, et éventuellement au moins un élément du groupe VB tel que le niobium.

[0025] Selon l'invention, l'élément promoteur est choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor.

De préférence, le catalyseur d'hydroraffinage comprend comme éléments promoteurs du bore et/ou du silicium, ainsi qu'éventuellement et, de préférence, du phosphore. Les teneurs en bore, silicium, phosphore sont alors généralement comprises, pour chacun de ces éléments, entre 0,1 et 20 % en poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, en particulier entre 0,1 et 10 % en poids. La présence de phosphore apporte au moins deux avantages au catalyseur d'hydroraffinage. Le phosphore facilite l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et il améliore également l'activité d'hydrogénation.

[0026] Les supports minéraux amorphes du catalyseur d'hydroraffinage peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Ces supports du catalyseur d'hydroraffinage peuvent être choisis parmi l'alumine, l'alumine halogénée, la silice, la silice-alumine, les argiles, la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon, les aluminates. Parmi les argiles, on peut choisir des argiles naturelles, telles que le kaolin ou la bentonite. De préférence, les supports utilisés contiennent de l'alumine, sous toutes ces formes connues par l'homme du métier, et de manière encore plus préférée sont des alumines, par exemple l'alumine gamma.

[0027] La fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur d'hydroraffinage est généralement remplie par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments et au moins un métal non noble du groupe VIII de cette même classification, ces métaux étant, de préférence, choisis parmi le molybdène, tungstène, nickel et cobalt. En particulier, cette fonction peut être assurée par la combinaison d'au moins un élément du groupe VIII (Ni, Co) avec au moins un élément du groupe VIB (Mo, W).

[0028] Selon un mode préféré de l'invention, le catalyseur d'hydroraffinage comprenant du phosphore est tel que la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids, de préférence entre 7 et 30 % en poids. Le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est, quant à lui, de préférence compris entre 20 et 1,25, de manière encore plus préférée entre 10 et 2. Par ailleurs, la concentration en oxyde de phosphore P₂O₅ dans ce catalyseur est, de préférence, inférieure à 15 % poids, en particulier, inférieure à 10 % poids.

EP 1 336 648 A1

[0029] Selon un autre mode préféré de l'invention, le catalyseur d'hydroraffinage comprend du bore et/ou silicium, de préférence du bore et du silicium. Avantageusement, le catalyseur d'hydroraffinage comprend en pourcentage en poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- 5 - de 3 à 60 %, de préférence de 3 à 45 %, de manière encore plus préférée de 3 à 30 % d'au moins un métal du groupe VIB,
- de 0,5 à 30 %, de préférence de 0,5 à 25 %, de manière encore plus préférée de 0,5 à 20 % d'au moins un métal du groupe VIII,- de 0,1 à 99 %, de préférence de 10 à 98 %, par exemple de 15 à 95 % d'au moins un support minéral amorphe,
- 10 - de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % de bore et/ou de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % de silicium,
- éventuellement de 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % de phosphore, et
- éventuellement de 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, de manière encore plus préférée de 0,1 à 10 % d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor.
- 15

[0030] D'une façon générale, sont préférées les formulations ayant les rapports atomiques suivants :

- un rapport atomique : métal du groupe VIII / métaux du groupe VIB, compris entre 0 et 1,
- 20 - un rapport atomique : B / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 3,
- un rapport atomique : Si / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 1,5,
- un rapport atomique : P / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 1,
- un rapport atomique : métal du groupe VIIA / métaux du groupe VIB, compris entre 0,01 et 2.

25 **[0031]** Un tel catalyseur d'hydroraffinage présente une activité en hydrogénation des hydrocarbures aromatiques, en hydrodézazotation et en hydrodésulfuration plus importante que les formules catalytiques sans bore et/ou silicium. Ce type de catalyseur présente également une activité et une sélectivité en hydrocraquage plus importante que les formules catalytiques connues dans l'art antérieur. Un catalyseur comprenant du bore et du silicium est particulièrement actif, ce qui induit, d'une part, une amélioration des propriétés hydrogénantes, hydrodésulfurantes, hydrodézazotantes et, d'autre part, une amélioration de l'activité en hydrocraquage par rapport aux catalyseurs utilisés habituellement dans les réactions d'hydroraffinage d'hydroconversion.

30

[0032] Selon un autre mode préféré de l'invention, les catalyseurs d'hydroraffinage préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor. D'autres catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine ou sur silice-alumine-oxyde de titane, dopée ou non, par au moins un élément compris dans le groupe des atomes constitué par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

35

[0033] De préférence, ce type de catalyseur d'hydroraffinage comprend :

- de 5 à 40 % en poids d'au moins un élément des groupes VIB et VIII non noble (% oxyde),
 - 40 - de 0,1 à 20 % en poids d'au moins un élément promoteur choisi parmi le phosphore, le bore, le silicium (% oxyde),
 - de 0 à 20 % en poids d'au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple),
 - de 0 à 20 % en poids d'au moins un élément du groupe VIIA (fluor, chlore par exemple),
 - de 0 à 60 % en poids d'au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple), et,
 - de 0,1 à 95 % en poids d'au moins une matrice, et de préférence l'alumine.
- 45

[0034] L'étape d'hydroraffinage est avantageusement réalisée à une pression allant de 5 à 15 MPa, de préférence de 6 à 13 MPa, de manière encore plus préférée de 7 à 11 MPa et à une température allant de 310°C à 420°C, de préférence de 320 à 400°C, de manière encore plus préférée de 340 à 400°C. Le recyclage d'hydrogène pur par volume de charge peut être avantageusement compris entre 200 et 2500 Nm³/m³ de charge, de préférence entre 300 et 2000 Nm³/m³. La vitesse spatiale peut être, quant à elle, comprise entre 0,1 et 5, de préférence entre 0,1 et 3 exprimée en volume de charge liquide par volume de catalyseur et par heure.

50

[0035] La teneur en azote organique visée est généralement inférieure à 50 ppm massiques, de préférence inférieure à 20 ppm, en particulier inférieure à 10 ppm massiques.

[0036] De préférence, la totalité des produits issus de l'étape d'hydroraffinage est engagée dans l'étape ultérieure du procédé de l'invention. L'étape d'hydroraffinage et l'étape ultérieure ont généralement lieu dans au moins deux zones réactionnelles distinctes. Ces zones réactionnelles peuvent être contenues dans un ou plusieurs réacteurs.

55

[0037] Le catalyseur utilisé lors de l'étape ultérieure du procédé de l'invention est un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs comprenant :

- un support minéral amorphe,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor,

5

- et les catalyseurs comprenant :
- au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par les silice-alumines amorphes, les silice-alumine-titane et les silice-alumine-zircone,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- éventuellement un liant minéral.

10

[0038] Dans le premier cas, les caractéristiques du catalyseur de l'étape ultérieure peuvent correspondre à celles des catalyseurs pouvant être utilisés lors de l'étape d'hydroraffinage, lesdites caractéristiques ayant été présentées ci-avant.

15

[0039] Ainsi, de préférence, le catalyseur de l'étape ultérieure du procédé de l'invention comprend :

- au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par les silice-alumines amorphes, les silice-alumine-titane et les silice-alumine-zircone,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- éventuellement un liant minéral.

20

[0040] Dans le deuxième cas, le catalyseur de l'étape ultérieure du procédé de l'invention peut présenter les caractéristiques décrites ci-après.

25

[0041] Dans cet autre cas, le catalyseur de l'étape ultérieure du procédé de l'invention comprend :

- au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par les silice-alumines amorphes, les silice-alumine-titane et les silice-alumine-zircone,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- éventuellement un liant minéral.

30

[0042] La fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur est généralement assurée par au moins un élément du groupe VIB (par exemple molybdène et/ou tungstène) et au moins un élément du groupe VIII non noble (par exemple cobalt et/ou nickel) de la classification périodique des éléments.

35

[0043] Un catalyseur de l'étape ultérieure préféré comprend essentiellement au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par les silice-alumines amorphes, les silice-alumine-titane, les silice-alumine-zircone, ainsi que du nickel, du molybdène.

40

[0044] De préférence, le catalyseur de l'étape ultérieure du procédé de l'invention comprend, en outre, au moins un élément promoteur choisi parmi le bore, le phosphore et le silicium. De manière encore plus préférée, le catalyseur peut comprendre également au moins un élément du groupe VIIA (chlore ou fluor par exemple), au moins un élément du groupe VIIB (manganèse par exemple), au moins un élément du groupe VB (niobium par exemple).

[0045] Selon un mode préféré de l'invention, le catalyseur de l'étape ultérieure du procédé comprend, comme élément promoteur du bore et/ou du silicium, ainsi que du phosphore. Les concentrations introduites pour chacun de ces éléments sont généralement comprises entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids du catalyseur (calculé en oxyde).

45

[0046] Les éléments introduits, en particulier le silicium, peuvent être principalement localisés sur la matrice du support, et ceci s'applique également au catalyseur de l'étape de raffinage. Ces éléments peuvent être caractérisés par des techniques, telles qu'une microsonde de Castaing donnant un profil de répartition de ces divers éléments, une microscopie électronique par transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseur, ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique.

50

[0047] Lorsque le catalyseur est différent de celui utilisé lors de l'étape d'hydroraffinage, ce catalyseur peut comprendre, en outre, un liant minéral. Les liants préférés sont la silice et l'alumine, et de manière encore plus préférée l'alumine sous toutes les formes connues de l'homme du métier, par exemple l'alumine gamma.

55

[0048] La teneur pondérale en liant dans le support du catalyseur peut être comprise entre 0 et 40 %, de préférence entre 1 et 40 %, en particulier entre 5 % et 20 %. Il en résulte que la teneur pondérale en oxyde mixte varie de 60 à 100 %.

[0049] De préférence, un catalyseur dont le support est constitué uniquement d'oxydes mixtes ne comprennent

EP 1 336 648 A1

aucun liant.

[0050] Le support peut être préparé par mise en forme de l'oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par la silice-alumine, silice-alumine-zircone, et la silice-alumine-titane, en présence ou en absence de liant, par toute technique connue de l'homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'homme du métier. Au moins une étape de calcination peut être réalisée après l'une quelconque des étapes de la préparation. Cette calcination est habituellement réalisée sous air à une température d'au moins 150°C, de préférence d'au moins 300°C.

[0051] Selon un mode préféré de la présente invention, le catalyseur de l'étape ultérieure du procédé de l'invention comprend un support constitué par un oxyde mixte, éventuellement un liant ainsi que, en outre, exprimé en % en poids par rapport à la masse totale du catalyseur :

- de 1 à 60 %, de préférence de 2 à 60 %, en particulier de 2 à 50 % par exemple de 2 à 40 % d'au moins un métal hydro-déshydrogénant choisi, de préférence, parmi les éléments du groupe VIII et du groupe VIB, et
- de 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, en particulier de 0,1 à 10 % d'au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le silicium, le bore et le phosphore, de préférence du bore et/ou du silicium (non compris le silicium provenant de la silice-alumine du support),
- de 0 à 20 %, de préférence de 0,1 à 15 %, en particulier de 0,1 à 10 % d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIA, de préférence le fluor,
- de 0 à 20 %, de préférence 0,1 à 15 %, en particulier de 0,1 à 10 % d'au moins un élément choisi dans le groupe VIIB, de préférence le manganèse, le rhénium,
- de 0 à 20 %, de préférence 0,1 à 15 %, en particulier de 0,1 à 10 % d'au moins un élément choisi dans le groupe VB, de préférence le niobium.

[0052] Les métaux du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur de la présente invention peuvent être présents en totalité ou partiellement sous la forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

[0053] Les catalyseurs des deux étapes du procédé selon l'invention peuvent être préparés selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier.

[0054] L'étape ultérieure est avantageusement réalisée à une pression allant de 5 à 15 MPa, de préférence de 6 à 13 MPa, de manière encore plus préférée de 7 à 11 MPa et à une température allant de 310 à 420°C, de préférence de 320°C à 400°C, de manière encore plus préférée de 340 à 390°C. Le recyclage d'hydrogène pur peut être compris entre 200 et 2500 Nm³/m³, de préférence entre 300 et 2000 Nm³/m³.

[0055] Préalablement à l'étape d'hydroraffinage et/ou l'étape ultérieure du procédé de la présente invention, chacun des catalyseurs peut être soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ.

[0056] Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

[0057] L'effluent en sortie de la deuxième zone réactionnelle correspondant à l'étape ultérieure du procédé selon l'invention peut-être soumis à une séparation dite finale (par exemple une distillation atmosphérique) de manière à séparer les gaz (tels que l'ammoniac NH₃ et l'hydrogène sulfuré (H₂S), ainsi que les autres gaz légers présents, l'hydrogène et les produits de conversion (coupe essence).

[0058] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

[0059] La charge traitée dans cet exemple est un gazole naphthéno-aromatique issu d'une distillation et dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau 1 :

| Caractéristiques physico-chimiques de la charge | |
|---|--------|
| d-15/4 | 0,9045 |
| Teneur en S (% poids) | 2,2 |

EP 1 336 648 A1

Tableau 1 : (suite)

| Caractéristiques physico-chimiques de la charge | |
|--|------|
| Cétane moteur | 34 |
| Teneur en aromatiques (incluant les polyaromatiques) | 47,2 |
| Teneur en polyaromatiques | 20,4 |
| T95 (°C) | 351 |

[0060] Cette charge est introduite dans une unité de test catalytique comportant 2 réacteurs. Dans le réacteur en amont est mis en oeuvre un catalyseur d'hydrorafinage comprenant de l'alumine, 3,6 % en poids de nickel (oxyde), 17,2 % en poids de molybdène (oxyde) et 4 % en poids de phosphore (oxyde).

[0061] Ce même catalyseur est utilisé dans le réacteur en aval correspondant à la deuxième étape du procédé de l'invention.

[0062] Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

Pression totale = 90 bars

H₂/HC = 1000 litres d'hydrogène / litre de charge

VVH globale = 0,45h⁻¹

TR1 = 380°C

TR2 = 360°C

[0063] L'effluent en sortie de l'unité subit une distillation de manière à récupérer la fraction 150°C⁺ qui est ensuite analysée et dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2 :

| Caractéristiques de la coupe 150°C ⁺ après traitement | |
|--|-------|
| d15/4 | 0,844 |
| Teneur en S ppm poids | 6 |
| Cétane moteur | 52 |
| Teneur en aromatiques (% poids) | 10,8 |
| Teneur en polyaromatiques (% poids) | 1,3 |
| T95% (ASTM D86) (°C) | 332 |

[0064] Le rendement de la fraction gazole en 150°C⁺ est de 93,5 % poids. Le tableau ci-dessus montre que toutes les caractéristiques de la coupe gazole 150°C⁺ obtenue par le procédé selon l'invention sont améliorées et permettent de répondre aux spécifications futures les plus sévères.

Revendications

1. Procédé de transformation d'une coupe gazole comprenant :

a) au moins une étape d'hydrorafinage lors de laquelle on met en contact la coupe gazole avec un catalyseur, en présence d'hydrogène et à une température TR1, ledit catalyseur comprenant :

- un support minéral amorphe,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor,

et,

b) au moins une étape ultérieure lors de laquelle on met en contact, en présence d'hydrogène et à une tem-

EP 1 336 648 A1

pérature TR2, au moins une partie des produits issus de l'étape d'hydroraffinage avec un catalyseur choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs comprenant :

- un support minéral amorphe,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor,

et les catalyseurs comprenant :

- au moins un oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par les silice-alumines amorphes, les silice-alumine-titane et les silice-alumine-zircone,
- au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
- au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
- éventuellement un liant minéral,

caractérisé en ce que la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 1 et 15 % en poids, et **en ce que** la température, TR2, de l'étape ultérieure, est inférieure à la température, TR1, de l'étape d'hydroraffinage et que l'écart entre les températures TR1 et TR2 est compris entre 0 et 80°C.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le catalyseur de l'étape ultérieure est différent du catalyseur d'hydroraffinage de l'étape a).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la coupe gazole constituant la charge comprend entre 20 % et 90 % en poids de composés aromatiques.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, pour l'étape d'hydroraffinage, comprise entre 5 et 15 % en poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'écart entre la température TR1 de l'étape d'hydroraffinage et la température TR2 de l'étape ultérieure est compris entre 5°C et 70°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** l'écart entre la température TR₁ et la température TR₂ de l'étape ultérieure est compris entre 10°C et 60°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'écart entre la température TR₁ et la température TR₂ de l'étape ultérieure est compris entre 15°C et 50°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la conversion en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C est, sur l'ensemble des deux étapes du procédé, inférieure à 30 %.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydroraffinage comprend comme éléments promoteurs du bore et/ou du silicium, ainsi que du phosphore et **en ce que** les teneurs en bore, silicium, phosphore sont, pour chacun de ces éléments, comprises entre 0,1 et 20 % en poids.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'une** fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur d'hydroraffinage est remplie par au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments choisi dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène, et au moins un métal non noble du groupe VIII de cette même classification choisi dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le catalyseur d'hydroraffinage comprend du phosphore et est tel que :

- la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VIB et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids,
- le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VIB sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25,

EP 1 336 648 A1

- la concentration en oxyde de phosphore P₂O₅ est inférieure à 15 % poids.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le catalyseur de l'étape ultérieure du procédé comprend :

- 5
- un support minéral amorphe,
 - au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments,
 - au moins un métal non noble du groupe VIII de ladite classification, et,
 - au moins un élément promoteur choisi dans le groupe constitué par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor.
- 10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le support du catalyseur de l'étape ultérieure du procédé est préparé par mise en forme de l'oxyde mixte choisi dans le groupe constitué par la silice-alumine, la silice-alumine-zircone, et la silice-alumine-titane, en présence ou en absence de liant, par toute technique connue de l'homme du métier.

14. Carburant susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 13.

20

25

30

35

40

45

50

55



| 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) |
| A | EP 0 277 718 A (UNION OIL CO) 10 août 1988 (1988-08-10) * revendications 1-3,5,6,9-12,16-18 * * page 3, ligne 19 - ligne 31 * * page 3, ligne 40 - ligne 43 * * page 5, ligne 36 - ligne 37 * ----- | 1,3,5-7, 10,13 | C10G65/04 |
| A | US 5 118 406 A (KOKAYEFF PETER ET AL) 2 juin 1992 (1992-06-02) * revendications 1,2,10,12,16,19,25,29 * * tableau II * ----- | 1,9-14 | |
| A | EP 0 848 992 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 24 juin 1998 (1998-06-24) * revendications 1-7 * * page 6, ligne 1 - ligne 31 * * exemples 18,19 * ----- | 1,3,9-14 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7) |
| | | | C10G |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| La Haye | | 5 juin 2003 | De Herdt, O. |
| 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 | |

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

EP 03 29 0339

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.

05-06-2003

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0277718 | A | 10-08-1988 | US 4849093 A | 18-07-1989 |
| | | | EP 0277718 A2 | 10-08-1988 |
| | | | ZA 8800636 A | 02-08-1988 |
| ----- | | | | |
| US 5118406 | A | 02-06-1992 | AUCUN | |
| ----- | | | | |
| EP 0848992 | A | 24-06-1998 | DE 69711348 D1 | 02-05-2002 |
| | | | DE 69711348 T2 | 24-10-2002 |
| | | | EP 0848992 A1 | 24-06-1998 |
| | | | JP 10180106 A | 07-07-1998 |
| | | | US 6037300 A | 14-03-2000 |
| ----- | | | | |

EPO FORM P/460

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