(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 433 835 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
02.09.2009 Bulletin 2009/36

(21) Numéro de dépôt: **03293026.5**

(22) Date de dépôt: **03.12.2003**

(51) Int Cl.:
C10L 1/06 *(2006.01)* ***C10L 1/08*** *(2006.01)*
C10G 69/14 *(2006.01)* ***C10G 57/02*** *(2006.01)*
C07C 41/06 *(2006.01)* ***C07C 1/20*** *(2006.01)*

(54) **Procédé de transformation d'hydrocarbures en une fraction présentant un indice d'octane amélioré et une fraction à fort indice de cétane**

Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in eine Fraktion mit verbesserter Oktanzahl und eine Fraktion mit hoher Cetanzahl

Process for the transformation of hydrocarbons into a fraction having an improved octane number and a fraction having a high cetane number

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

(30) Priorité: **23.12.2002 FR 0216474**

(43) Date de publication de la demande:
30.06.2004 Bulletin 2004/27

(73) Titulaire: **Institut Français du Pétrole**
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
- **Briot, Patrick**
  38260 Pommier de Beaurepaire (FR)
- **Coupard, Vincent**
  69120 Vaulx en Velin (FR)
- **Forestiere, Alain**
  69390 Vernaison (FR)
- **Llido, Eric**
  69360 Serezin du Rhone (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 237 372
EP-A- 0 332 243
EP-A- 0 659 723
US-A- 4 528 411
US-A- 5 382 705
US-A- 6 028 239

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).

EP 1 433 835 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé permettant de façon simple et économique de moduler les productions respectives d'essence et de gazole par exemple au sein de la raffinerie. Plus précisément, selon le procédé objet de la présente invention, il est possible de transformer une charge initiale d'hydrocarbures comprenant de 4 à 15 atomes de carbone, bornes incluses, de préférence de 4 à 11 atomes de carbone, bornes incluses, voire de 4 à 10 atomes de carbone, bornes incluses, en au moins une fraction d'hydrocarbures présentant un indice d'octane amélioré et une fraction d'hydrocarbures à fort indice de cétane.

[0002] Il est connu ("Carburants et Moteurs" de J.C. Guibet, Editions Technip, tome 1 (1987)) que la nature chimique des oléfines contenues dans les essences contribuent fortement à l'indice d'octane desdites essences. En général, lesdites oléfines peuvent être classées pour cette raison en deux catégories distinctes :

a) les oléfines ramifiées : elles possèdent de bons indices d'octane. Cet indice d'octane augmente avec le nombre de ramifications et diminue avec la longueur de chaîne.

b) les oléfines linéaires : elles possèdent un faible indice d'octane et cet indice d'octane diminue fortement avec la longueur de chaîne.

[0003] On connaît par ailleurs différents procédés de transformation des oléfines permettant d'augmenter leur indice d'octane.

Par exemple, on peut citer l'alkylation aliphatique entre des paraffines et des oléfines afin de produire des coupes essences à haut indice d'octane. Ce procédé peut utiliser des acides minéraux tels que l'acide sulfurique ("Symposium on Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing", 208th National Meeting, American Chemical Society -Août 1994), des catalyseurs solubles dans un solvant (EP-A-0714871) ou des catalyseurs hétérogènes (US 4,956,518). A titre d'exemple, les procédés d'addition sur l'isobutane (alcane ramifié) d'alcènes possédant entre 2 et 5 atomes de carbone permettent de produire des molécules très ramifiées possédant entre 6 et 9 atomes de carbone et en général caractérisées par de hauts indices d'octane.

On connaît d'autres transformations possibles mettant en oeuvre des procédés d'éthérification des oléfines ramifiées, tels que par exemple décrits dans le brevets US 5,633,416 et la demande de brevet EP-A-0451989. Ces procédés permettent de produire des éthers de type MTBE (méthyl tertio butyl éther), ETBE (éthyl tertio butyl éther) et TAME (tertioamylméthyléther), composés bien connus pour améliorer l'indice d'octane des essences. Selon une troisième voie, les procédés d'oligomérisation, basés essentiellement sur la dimérisation et la trimérisation d'oléfines légères issues de procédé de craquage catalytique et possédant entre 2 et 4 atomes de carbone permettent la production de coupes essences ou de distillats. Un tel procédé est par exemple décrit dans la demande de brevet EP-A-0734766. Il permet d'obtenir principalement des produits ayant 6 atomes de carbone quand l'oléfine utilisée est du propylène (ou propène) et 8 atomes de carbone quand l'oléfine est du butène linéaire. Ces procédés d'oligomérisation sont connus pour donner des coupes essences possédant de bons indices d'octane mais génèrent, lorsqu'ils sont réalisés dans des conditions favorisant la formation de coupes plus lourdes, des coupes gasoils à très faible indice de cétane. De tels exemples sont par ailleurs illustrés par les brevets US 4,456,779 et US 4,211,640.

Le brevet US 5,382,705 propose de coupler les procédés d'oligomérisation et d'éthérification précédemment décrits afin de produire à partir d'une coupe C_4 des éthers alkyls tertiaires tels que le MTBE ou l'ETBE et des lubrifiants.

Par ailleurs, les effluents issus des procédés de conversion de résidus plus ou moins lourds issus de la distillation atmosphérique ou sous vide du pétrole brut au sein de la raffinerie (telle que par exemple les coupes essences issues d'un procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC)) contiennent une teneur en oléfines comprise entre 10 et 80%. Lesdits effluents entrent dans la composition des essences commerciales à hauteur de 20 à 40% selon l'origine géographique (environ 27% en Europe de l'Ouest et environ 36% aux USA). Cette teneur varie essentiellement en fonction du point d'ébullition final de la coupe essence et de la raffinerie.

Il est vraisemblable que dans le cadre de la protection de l'environnement, les normes concernant les essences commerciales soient orientées dans les années à venir vers une réduction de la teneur en oléfines permises dans lesdites essences.

Il découle des différents points qui précèdent que la production d'essence à faible taux d'oléfines mais conservant un indice d'octane acceptable ne pourra se faire qu'en sélectionnant comme base pour ladite essence, exclusivement ou en de très fortes proportions, les oléfines ramifiées à fort indice d'octane. L'un des buts de la présente invention est de séparer d'une charge essence initiale les oléfines linéaires des oléfines ramifiées.

[0004] D'autre part, le parc automobile actuel tend à s'orienter vers une plus grande proportion de véhicules diesels, ceci entraînant une demande accrue en carburant gazole. Un autre but de la présente invention est de fournir une alternative permettant une flexibilité accrue de la gestion des produits issus la raffinerie. Plus précisément, le procédé selon la présente invention permet de façon avantageuse de moduler les proportions essence/gazole obtenues en sortie de raffinerie suivant les besoins du marché.

[0005] L'invention concerne un procédé de transformation d'une charge d'hydrocarbures comprenant des oléfines linéaires et ramifiées comprenant de 4 à 15 atomes de carbone, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une éthérification sélective de la majorité des oléfines ramifiées présentes dans ladite charge,
b) un traitement des oléfines linéaires contenues dans ladite charge dans des conditions d'oligomérisation modérée,
c) une séparation de l'effluent issu de l'étape b) en au moins deux coupes :

- une coupe β comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition final est inférieur à une température comprise entre 150 et 200°C,
- une coupe γ comprenant au moins une partie des hydrocarbures dont le point d'ébullition initial est supérieur à une température comprise entre 150 et 200°C,

d) un traitement de la fraction hydrocarbonée contenant les éthers formés au cours de l'étape a) dans des conditions de craquage au moins partiel des éthers, ledit traitement étant suivie d'une séparation en une fraction essence à indice d'octane amélioré et en une fraction contenant l'alcool initial,
e) une hydrogénation de la coupe γ dans des conditions d'obtention d'un gazole à fort indice de cétane.

[0006] Dans l'étape a) du procédé selon l'invention, au moins 50% des oléfines ramifiées, de préférence au moins 70% et de manière très préférée au moins 90% desdites oléfines sont éthérifiées.
[0007] Le point d'ébullition final de la coupe β correspond le plus souvent au point d'ébullition initial de la coupe γ.
[0008] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la totalité de l'effluent issu de l'étape a) est traitée dans l'étape b) et la coupe β comprend les éthers formés au cours de l'étape a).
[0009] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre une étape de séparation des éthers du reste de l'effluent issu de l'étape a), ledit effluent débarrassé desdits éthers est traité selon l'étape b) et lesdits éthers sont traités avec la coupe β selon l'étape d).
[0010] La totalité des éthers compris dans la coupe β peut être craquée au cours de l'étape d). Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, les conditions expérimentales sont sélectionnées de telle façon qu'une partie variable des éthers compris dans la coupe β peut être craquée au cours de l'étape d). Typiquement, ladite partie peut être comprise entre 85 et 99,9% molaire, voire entre 90 et 99,9% molaire.
[0011] Le plus souvent, ladite oligomérisation est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 10 MPa, un rapport de débit de charge sur volume de catalyseur compris entre 0,05 et 50 l/l/h et une température comprise entre 15 et 300°C.
[0012] Par exemple, ladite oligomérisation peut être effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique.
[0013] Le plus souvent, ladite éthérification est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 10MPa, un rapport de débit de charge sur volume de catalyseur compris entre 0,05 et 50 l/l/h et une température comprise entre 15 et 300°C.
[0014] Le présent procédé peut en outre comprendre une étape d'élimination d'au moins une partie des impuretés azotées ou basiques contenues dans la charge initiale d'hydrocarbures.
[0015] Par exemple, la charge initiale d'hydrocarbures traitée par le présent procédé peut être issue d'un procédé de craquage catalytique, de reformage catalytique ou de déshydrogénation des paraffines.
[0016] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit d'un mode de réalisation non limitatif de ladite invention, illustré par la figure 1.
[0017] Selon la figure 1, la charge hydrocarbonée initiale est acheminée par la ligne 1 vers une unité A. Cette unité A permet d'éliminer une grande partie, c'est-à-dire au moins 90% poids, des composés azotés et/ou basiques contenus dans la charge. Cette élimination, bien que facultative, est nécessaire lorsque la charge comprend un fort taux, c'est-à-dire au moins 5 ppm, desdits composés azotés et/ou basiques car ceux-ci constituent un poison pour les catalyseurs des étapes suivantes du procédé selon l'invention. Lesdits composés peuvent être éliminés par adsorption sur un solide acide. Ce solide peut être choisi dans le groupe formé par les zéolithes, les silicoaluminates, les titanosilicates, les oxydes mixtes alumine-oxyde de titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique, organosoluble ou aquosoluble, et comprenant au moins un élément sélectionné dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le silicium, le germanium, l'étain, le tantale et le niobium sur au moins un support oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices alumines, lès silices-oxydes de titane, les silices zircone, les résines échangeuses d'ions par exemple les résines styrène-divinylbenzène sulfonées comme les résines de type Amberlyst® ou tout autre résine acide. Un mode particulier de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux des solides précédemment décrits.
[0018] La pression est comprise entre la pression atmosphérique et 10 MPa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5 MPa, et on choisira de préférence une pression sous laquelle la charge se trouve à l'état liquide. Le rapport du débit de charge sur le volume de solide catalytique est le plus souvent compris entre 0,05 l/l/h et 50 l/l/h et de préférence compris entre 0,1 l/l/h et 20 l/l/h, voire entre 0,2 et 10 l/l/h. La température est comprise entre 15 et 300°C,

de préférence entre 15 et 150°C et très préférentiellement entre 15°C et 60°C.

[0019] Sans sortir du cadre de l'invention, l'élimination des composés azotés et/ou basiques contenus dans la charge peut également être effectuée par lavage par une solution aqueuse acide, ou par tout moyen équivalent connu de l'homme de l'art.

[0020] La charge purifiée est acheminée par la ligne 2 à une unité B d'éthérification correspondant à l'étape a) du procédé selon l'invention. Au sein de cette unité B, les oléfines ramifiées réagissent préférentiellement avec un alcool pour former un éther. L'alcool est préférentiellement du méthanol ou de l'éthanol et peut être ajouté, par la ligne 3, à la charge d'hydrocarbures, dans un rapport molaire alcool/oléfines généralement compris entre 0,5 et 3 et de préférence environ de 1. Le plus souvent, la pression de l'unité est telle que dans les conditions de température du catalyseur utilisé dans ladite étape a) du procédé selon l'invention, la charge se trouve à l'état liquide, c'est-à-dire que la pression est généralement comprise entre 0,2 MPa et 10 MPa, de préférence entre 0,3 et 6 MPa voire entre 0,3 et 4 MPa. Le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est généralement compris entre 0,05 l/l/h et 50 l/l/h, de préférence entre 0,1 l/l/h et 20 l/l/h ou encore entre 0,2 et 10 l/l/h. La température est comprise entre 15 et 300°C de préférence entre 30 et 150°C et très souvent entre 30°C et 100°C.

[0021] L'unité B d'éthérification contient avantageusement un catalyseur acide. Le catalyseur acide peut être un catalyseur de même nature que ceux classiquement utilisés pour la production de MTBE, ETBE ou TAME. Par exemple il peut être choisi dans le groupe formé par les zéolithes, les silicoaluminates, les titanosilicates, les oxydes mixtes alumine-oxyde de titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage et comprenant au moins un élément sélectionné dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le silicium, le germanium, l'étain, le tantale et le niobium sur au moins un support oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices alumines, les silices-oxyde de titane, les silices zircone, les résines échangeuses d'ions type Amberlyst ou tout autre résine acide. Un mode particulier de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux des catalyseurs précédemment décrits.

L'effluent de l'unité B d'éthérification est ensuite optionnellement traité dans des conditions d'élimination d'au moins une partie de l'alcool en excès contenu dans le mélange obtenu. Cette élimination peut se faire classiquement par un lavage à l'eau ou par tout moyen équivalent connu de l'homme de l'art.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la totalité de l'effluent issu de l'unité B d'éthérification est envoyé vers une unité C d'oligomérisation correspondant à l'étape b) du procédé selon l'invention, sans séparation intermédiaire des éthers. Les oléfines linéaires présentes dans la charge hydrocarbonée initiale et n'ayant pas réagi lors de l'étape précédente d'éthérification vont subir des réactions d'oligomérisation modérées, c'est-à-dire en général des dimérisations ou des trimérisations, les conditions de ladite réaction étant optimisées pour la production d'une majorité d'hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 9 et 25, de préférence entre 10 et 20. Le catalyseur de l'unité C d'oligomérisation peut être choisi dans le groupe formé par les zéolithes, les silicoaluminates, les titanosilicates, les oxydes mixtes alumine-oxydes de titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique organosoluble ou aquosoluble et comprenant au moins un élément sélectionné dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le silicium, le germanium, l'étain, le tantale et le niobium sur au moins un support oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices alumines, les silices-oxydes de titane, les silices zircone ou tout autre solide présentant une acidité quelconque. Préférentiellement, le catalyseur utilisé pour effectuer ladite oligomérisation comprend au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et avantageusement un oxyde dudit métal. Ce catalyseur peut comprendre en outre un support oxyde choisi dans le groupe des alumines, des titanates, des silices, des zircones, des aluminosilicates. Un mode particulier de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux des catalyseurs cités précédemment.

Il a été trouvé de façon surprenante que les conditions expérimentales mises en oeuvre dans l'unité C d'oligomérisation influaient de façon très sensible non seulement sur le rendement final des différents produits de la réaction d'oligomérisation mais également sur la qualité desdits produits, notamment sur l'indice de cétane de la coupe gazole et sur l'indice d'octane de la coupe essence finalement obtenues. L'indice d'octane RON de la coupe essence finalement obtenue est avantageusement d'au moins 93, de préférence d'au moins 95. L'indice de cétane de la coupe gazole est avantageusement d'au moins 40, de préférence d'au moins 50 et de manière très préférée d'au moins 55.

En particulier, la pression de l'unité C d'oligomérisation est le plus souvent sélectionnée pour que la charge se trouve sous une forme liquide. Cette pression est en principe comprise entre 0,2 MPa et 10 MPa, de préférence entre 0,3 et 6 MPa, et encore entre 0,3 et 4 MPa. Le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur (encore appelé vitesse volumique horaire ou VVH) peut être compris entre 0,05 l/l/h et 50 l/l/h, de préférence entre 0,1 l/l/h et 20 l/l/h et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 l/l/h. Il a été trouvé par le demandeur que, dans les conditions de pression et de VVH précédentes, la température de réaction d'oligomérisation devait être comprise entre 15 et 300°C, de préférence entre 60 et 250°C et plus particulièrement entre 100 et 200°C pour optimiser la qualité des produits finalement obtenus.

[0022] L'effluent issu de l'unité C est alors envoyé à l'aide de la ligne 5 dans une ou plusieurs colonnes de distillation (unité D), un ballon flash ou tout autre moyen connu de l'homme de l'art permettant de séparer les effluents hydrocarbonés

en au moins deux coupes distinctes par leur point d'ébullition :

- une coupe β dite légère dont le point final de l'intervalle de distillation est compris entre 150 et 200°C, de préférence entre 150 et 180°C. Cette coupe est transportée par la ligne 6.
- une coupe γ dite lourde dont le point initial d'ébullition est compris entre 150 et 200°C, de préférence entre 150 et 180°C. Cette coupe est transportée par la ligne 7.

Selon l'invention, le point final de l'intervalle de distillation de la coupe β correspond avantageusement au point initial de l'intervalle de distillation de la coupe γ.

[0023] La coupe lourde γ est une coupe dont le point initial d'ébullition correspond à une coupe gazole. Cette coupe peut être mélangée à de l'hydrogène, acheminé par la ligne 8, pour être hydrogénée dans une unité E d'hydrogénation de structure classique en présence d'un catalyseur et dans des conditions opératoires connues de l'homme de l'art. L'effluent hydrocarboné récupéré par la ligne 9 est un gazole à indice de cétane amélioré, c'est-à-dire ayant un indice de cétane d'au moins 40, de préférence d'au moins 50 et de manière préférée d'au moins 55.

[0024] La coupe légère β est une coupe essence et est acheminée par la ligne 6 vers une unité F de craquage correspondant à l'étape d) du procédé selon l'invention. Dans l'unité F, selon un mode possible de réalisation de l'invention, les conditions sont sélectionnées de telle façon que la totalité des éthers présents dans la coupe β est craquée en une fraction d'hydrocarbures comprenant les oléfines, principalement les oléfines ramifiées, et une fraction comprenant l'alcool initial. Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les conditions de craquage peuvent être ajustées de telle manière que seule une partie desdits éthers est craquée. Ce mode permet avantageusement d'améliorer encore l'indice d'octane de la fraction essence finalement obtenue, mais est cependant limité par la législation actuelle de nombreux pays concernant la teneur en composés oxygénés dans les essences. Typiquement, ladite partie peut être comprise entre 85 et 99,9% molaire, voire entre 90 et 99,9% molaire.
La pression de l'unité F de craquage est comprise entre 0,2 et 10 MPa, de préférence entre 0,3 et 6 MPa, voire entre 0,3 et 4 MPa. Le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est compris entre 0,05 l/l/h et 50 l/l/h de préférence entre 0,1 l/l/h et 20 l/l/h et encore entre 0,2 et 10 l/l/h. La température est en général supérieure à 15°C, et le plus souvent comprise entre 15°C et 350°C, de préférence entre 100°C et 350°C.

[0025] Le catalyseur utilisé dans l'unité F de craquage peut être un catalyseur acide choisi dans le groupe formé par les zéolithes, les silicoaluminates, les titanosilicates, les oxydes mixtes alumine-oxydes de titane, les argiles, les résines, les oxydes mixtes obtenus par greffage d'au moins un composé organométallique, organosoluble ou aquosoluble, et comprenant au moins un élément sélectionné dans le groupe constitué par le titane, le zirconium, le silicium, le germanium, l'étain, le tantale et le niobium sur au moins un oxyde tel que l'alumine (formes gamma, delta, éta, seules ou en mélange), la silice, les silices alumines, les silices-oxydes de titane, les silices zircone, les résines échangeuses d'ions type Amberlyst ou tout autre solide présentant une acidité quelconque. Un mode particulier de l'invention peut consister à mettre en oeuvre un mélange physique d'au moins deux des catalyseurs précédemment décrits.

[0026] L'effluent de l'unité F de craquage est acheminée par la ligne 11 à une unité G permettant de séparer les alcools des hydrocarbures et des éthers non craqués au cours de l'étape précédente. Cette unité G peut être une colonne de distillation, une colonne de diffusion thermique ou un moyen connu de lavage à l'eau ou tout autre moyen connu de l'homme de l'art pour la séparation des alcools et des hydrocarbures. L'alcool peut être recyclé par la ligne 13 à l'entrée de l'unité B d'éthérification ou envoyé vers un bac de stockage par la ligne 12. L'effluent hydrocarboné récupéré par la ligne 14 est une essence à indice d'octane amélioré dont la teneur en oléfines est inférieure à celle de la charge initiale d'hydrocarbures. La teneur en oléfines est avantageusement diminuée d'au moins 40% poids, de manière très avantageuse d'au moins 50% poids.

[0027] Selon un autre mode possible de réalisation de l'invention, les éthers contenus dans l'effluent issu de l'unité B d'éthérification peuvent être séparés de la coupe hydrocarbures. Les unités C et D traitent alors selon ce mode un effluent débarrassé de sensiblement la totalité des éthers. L'essence obtenue dans ce cas en sortie de l'unité D peut être mélangée avec les éthers dans le cas où les éthers ont été retirés après l'unité B d'éthérification. Cette coupe peut être ensuite envoyée dans l'unité F de craquage puis dans l'unité G de séparation. Cependant, selon ce mode de réalisation, en raison de la similarité des propriétés physiques et notamment des températures d'ébullition des composés contenus dans l'effluent issu de l'unité B d'éthérification, la séparation des éthers du reste des hydrocarbures présents dans ledit effluent ne pourra être efficacement réalisée que grâce à des moyens généralement coûteux et/ou difficile à mettre en oeuvre. A titre d'exemples, on peut citer les procédés d'extraction liquide-liquide, qui imposent l'utilisation en grandes proportions de solvants ou l'adsorption sur solides, peu compatible avec le traitement de forts débits de charge.
Selon le mode préféré de réalisation de l'invention précédemment décrit, il a été trouvé par le demandeur qu'il était possible, sous certaines conditions (telles que décrites dans la présente description), d'envoyer l'ensemble de l'effluent issu de l'unité B d'éthérification vers l'unité C d'oligomérisation. En sortie de ladite unité C, un moyen conventionnel de distillation peu coûteux telle qu'une colonne à distiller ou un ballon flash peut être alors mis en oeuvre de façon efficace pour le fractionnement du mélange.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les avantages liés à la présente invention.

Exemple 1 :

[0028] Dans cet exemple, la charge initiale I est une essence de FCC de point d'ébullition compris entre 40°C et 150°C. Cette essence contient 10 ppm d'azote basique. Cette charge est envoyée dans un réacteur A contenant un solide constitué d'un mélange de 20% d'alumine et 80% poids de zéolithe du type mordénite. La zéolithe utilisée dans le présent exemple possède un rapport silicium/aluminium de 45.
La pression de l'unité est de 0,2 MPa, le rapport du débit liquide de la charge sur le volume de solide acide est de 1 litre/litre/heure. La température du réacteur est de 20°C.
Le tableau 1 donne la composition de la charge initiale I et celle de l'effluent A issu de l'unité A.

Tableau 1 : composition de la charge et de l'effluent de l'étape A.

	Charge I	Effluent A
Azote (ppm)	10	0,2
Paraffines (%poids)	25,2	25,1
Naphtènes (% poids)	9,6	9,8
Aromatiques (% poids)	34,9	35
Oléfines (% poids)	30,3	30,1

[0029] L'effluent A est ensuite envoyé dans un réacteur d'éthérification B contenant une résine échangeuse d'ions Amberlyst 15 commercialisée par la société Rohm & Haas. A ce produit est ajouté du méthanol dans un rapport de 1 mole de méthanol par mole d'oléfine. La pression de l'unité B est de 3 MPa. Le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est égal à 1 litre/litre/heure. La température est égale à 90°C. Le tableau 2 donne la composition de l'effluent B issu de l'unité B par rapport à celle de l'effluent A.

Tableau 2 : composition des effluents A et B.

	Effluent A	Effluent B
Paraffines (%poids)	25,1	25,1
Naphtènes (% poids)	9,8	9,8
Aromatiques (% poids)	35	35
Oléfines (% poids)	30,1	18,5
Ethers (% poids)	0	11,8

[0030] L'effluent B est injecté dans un réacteur d'oligomérisation C contenant un catalyseur constitué d'un mélange à 50% poids de zircone et à 50% poids de $H_3PW_{12}O_{40}$. La pression de l'unité est de 2 MPa, le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est égal à 1,5 litre/litre/heure. La température est fixée à 170°C. On obtient en sortie de l'unité C un effluent C. Les teneurs respectives en oléfines des effluents A, B et C en fonction du nombre d'atomes de carbone sont fournies par le tableau 3.

Tableau 3 : teneur en oléfines des effluents A, B, C.

	Effluent A	Effluent B	Effluent C
Oléfines en C5 (% poids)	1,05	0,63	0,01
Oléfines en C6 (% poids)	2,80	1,71	0,1
Oléfines en C7 (% poids)	8,75	5,34	0,3
Oléfines en C8 (% poids)	14	8,55	1,6
Oléfines en C9 (% poids)	3,7	2,26	0,68

[0031] La figure 2 présente la comparaison des distillations simulées de la charge initiale (ronds noirs) et de l'effluent C (carrés blancs). On observe que 24% poids de l'effluent bout à une température supérieure à 150°C, point final de distillation de la charge initiale.

[0032] L'effluent C est distillé en 2 coupes au sein d'une unité D de distillation :

- une coupe légère β d'intervalle de distillation 40°C-200°C avec un rendement poids de 78%,
- une coupe lourde γ comprenant les hydrocarbures dont le point de distillation initial est supérieur à 200°C, avec un rendement poids de 22%.

Ladite coupe lourde γ est envoyée dans un réacteur E d'hydrogénation contenant un catalyseur comprenant un support alumine sur lequel sont déposés du nickel et du molybdène. La pression de l'unité E est de 5 MPa, le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est égal à 2 litres/litre/heure. Le rapport du débit d'hydrogène injecté sur le débit de charge est égal à 600 litres/litre. La température du réacteur est de 320°C. Les caractéristiques de l'effluent E issu de l'unité E sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : caractéristiques de l'effluent issu de l'unité E

	Effluent E
Densité à 20°C (kg/l)	0,787
Cétane moteur	55

[0033] La coupe légère β d'intervalle de distillation 40°C-200°C et issue de l'unité D est injecté dans un réacteur F de craquage contenant du Deloxan commercialisé par la société Degussa. Ce catalyseur est un polysiloxane greffé par des groupements acides de type alkylsulfonique (du type -CH2-CH2-CH2-SO3H). La pression de l'unité est de 3 MPa. Le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est de 3 litres/litre. La température est égale à 200°C.
Les caractéristiques de la coupe essence G, issue de l'unité F et après séparation du méthanol par extraction à l'eau, peuvent être comparées avec celles de la charge initiale I en se référant au tableau 5.

Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques de la charge initiale I et l'effluent final G

	Charge initiale I	Effluent G
Paraffines (%poids)	25,2	30,9
Naphtènes (% poids)	9,6	11,8
Aromatiques (% poids)	34,9	42,8
Oléfines (% poids)	30,3	14,5
Indice d'octane RON	92	95

[0034] On constate que le présent procédé permet d'obtenir à partir d'une coupe essence de manière simple et économique, c'est-à-dire par l'utilisation de technologies classiques et peu coûteuses une coupe essence (effluent G) présentant un faible taux d'oléfines et un indice d'octane amélioré et une coupe gazole (effluent E) à fort indice de cétane; compatible avec une commercialisation.

Exemple 2 :

[0035] Dans cet exemple, la même charge initiale I est traitée par les unités A et B dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1. L'effluent B obtenu est introduit dans le réacteur C comprenant le même catalyseur et dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1 à la différence que la température dans ledit réacteur C est cette fois portée à 350°C. On obtient en sortie du réacteur C un effluent C' contenant des taux nuls ou inférieurs à 0,02% d'oléfines C5 à C9. La figure 3 présente la comparaison des distillations simulées de la charge initiale (ronds noirs) et de l'effluent C' (carrés blancs). On observe cette fois que 32% poids de l'effluent C' bout à une température supérieure à 150°C, point final de distillation de la charge initiale.

[0036] L'effluent C' est ensuite distillé en 2 coupes :

- une coupe légère β' d'intervalle de distillation 40°C-200°C avec un rendement poids de 70%,
- une coupe lourde γ' comprenant les hydrocarbures dont le point initial de distillation est supérieur à 200°C, avec un

rendement poids de 30%.

Ladite coupe lourde γ' est envoyée dans le réacteur E contenant le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 (support alumine sur lequel sont déposés du nickel et du molybdène). La pression de l'unité est de 5 MPa, le rapport du débit de charge sur le volume de catalyseur est égal à 2 litres/litre/heure. Le rapport du débit d'hydrogène injecté sur le débit de charge est égal à 600 litres/litre. La température du réacteur est de 320°C. Les caractéristiques de l'effluent E' issu de l'unité E sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : caractéristiques de l'effluent E' issu de l'unité E

	Effluent E'
Densité à 20°C (kg/l)	0,787
Soufre (ppm)	10
Indice cétane moteur	35

[0037] On constate que l'indice de cétane du gasoil obtenu lorsque l'oligomérisation est effectuée à plus haute température (350°C) est sensiblement inférieur à celui obtenu lorsque l'oligomérisation est mise en oeuvre à plus basse température (170°C). Le gasoil issu de l'oligomérisation à 350°C est impropre à la commercialisation ce qui n'est pas le cas de celui obtenu à 170°C.

Revendications

1. Procédé de transformation d'une charge hydrocarbures comprenant des oléfines linéaires et ramifiées comprenant de 4 à 15 atomes de carbone, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une éthérification sélective de la majorité des oléfines ramifiées présentes dans ladite charge,
b) un traitement des oléfines linéaires contenues dans ladite charge dans des conditions d'oligomérisation modérée,
c) une séparation de l'effluent issu de l'étape b) en au moins deux coupes :

- une coupe β comprenant les hydrocarbures dont le point d'ébullition final est inférieur à une température comprise entre 150 et 200°C,
- une coupe γ comprenant au moins une partie des hydrocarbures dont le point
- d'ébullition initial est supérieur à une température comprise entre 150 et 200°C,

d) un traitement de la fraction hydrocarbonée contenant les éthers formés au cours de l'étape a) dans des conditions de craquage au moins partiel des éthers, ledit traitement étant suivie d'une séparation en une fraction essence à indice d'octane amélioré et en une fraction contenant l'alcool initial,
e) une hydrogénation de la coupe γ dans des conditions d'obtention d'un gazole à fort indice de cétane.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la totalité de l'effluent issu de l'étape a) est traitée dans l'étape b), et dans lequel la coupe β comprend les éthers formés au cours de l'étape a).

3. Procédé selon la revendication 1 comprenant une étape de séparation des éthers du reste de l'effluent issu de l'étape a), ledit effluent débarrassé desdits éthers étant traité selon l'étape b), et lesdits éthers étant traités avec la coupe β selon l'étape d) .

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la totalité des éthers compris dans la coupe β est craquée au cours de l'étape d).

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite oligomérisation est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 10 MPa, un rapport de débit de charge sur volume de catalyseur compris entre 0,05 et 50 1/1/h et une température comprise entre 15 et 300°C.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite oligomérisation est effectuée en présence

d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite éthérification est effectuée à une pression comprise entre 0,2 et 10MPa, un rapport de débit de charge sur volume de catalyseur compris entre 0,05 et 50 l/l/h et une température comprise entre 15 et 300°C.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant une étape d'élimination d'au moins une partie des impuretés azotées ou basiques contenues dans la charge initiale d'hydrocarbures.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge initiale d'hydrocarbures est issue d'un procédé de craquage catalytique, de reformage catalytique ou de déshydrogénation des paraffines.

Claims

1. A process for transforming a hydrocarbon feed comprising linear and branched olefins containing 4 to 15 carbon atoms, said process comprising the following steps:

   a) selectively etherifying the majority of the branched olefins present in said feed;
   b) treating the linear olefins contained in said feed under moderate oligomerization conditions;
   c) separating the effluent from step b) into at least two cuts:

   • a β cut comprising hydrocarbons with an end point that is below a temperature in the range 150°C to 200°C;
   • a γ cut at least partially comprising hydrocarbons with an initial boiling point higher than a temperature in the range 150°C to 200°C;

   d) treating the hydrocarbon fraction containing the ethers formed during step a) under conditions for cracking ethers at least partially, said treatment being followed by separation into a gasoline fraction with an improved octane number and into a fraction containing the initial alcohol;
   e) hydrogenating the γ cut under conditions for producing a gas oil with a high cetane index.

2. A process according to claim 1, in which all of the effluent from step a) is treated in step b) and in which the β cut comprises the ethers formed during step a).

3. A process according to claim 1, comprising a step for separating ethers from the remainder of the effluent from step a), said effluent which has been freed of said ethers being treated in accordance with step b) and said ethers being treated with the β cut in accordance with step d).

4. A process according to one of claims 1 to 3, in which all of the ethers comprised in the β cut arc cracked during step d).

5. A process according to one of the preceding claims, in which said oligomerization is carried out at a pressure in the range 0.2 to 10 MPa, with a ratio of the flow rate of the feed to the volume of the catalyst being in the range 0.05 to 50 1/1/h and a temperature in the range 15°C to 300°C.

6. A process according to one of the preceding claims, in which said oligomerization is carried out in the presence of a catalyst comprising at least one metal from group VIB of the periodic table.

7. A process according to one of the preceding claims, in which said etherification is carried out at a pressure in the range 0.2 to 10 MPa, at a ratio of the flow rate of the feed to the volume of catalyst being in the range 0.05 to 50 l/l/h and a temperature in the range 15°C to 300°C.

8. A process according to one of the preceding claims, comprising a step for at least partial elimination of the nitrogen-containing or basic impurities contained in the initial hydrocarbon feed.

9. A process according to one of the preceding claims, in which the initial hydrocarbon feed derives from a process for catalytic cracking, catalytic reforming or dehydrogenation of paraffins.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung einer Kohlenwasserstoffbeschickung, die lineare und verzweigte Olefine umfasst, die 4 bis 15 Kohlenstoffatome umfassen, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

   a) eine selektive Veretherung des Großteils der verzweigten Olefine, die in der Beschickung vorhanden sind,
   b) eine Behandlung der linearen Olefine, die in der Beschickung enthalten sind, unter moderaten Oligomerisationsbedingungen,
   c) eine Trennung des Abflusses, der aus Schritt b) stammt, in mindestens zwei Schnitte:

      - einen Schnitt β, der die Kohlenwasserstoffe umfasst, deren Endsiedepunkt kleiner ist als eine Temperatur im Bereich zwischen 150°C und 200 C,
      - einen Schnitt γ, der mindestens einen Teil der Kohlenwasserstoffe umfasst, deren Anfangssiedepunkt größer ist als eine Temperatur im Bereich zwischen 150°C und 200°C,

   d) eine Behandlung der Kohlenwasserstofffraktion, die die Ether enthält, die im Verlauf von Schritt a) gebildet wurden, unter Bedingungen, bei denen die Ether mindestens teilweise gecrackt werden, wobei auf die Behandlung eine Trennung in eine Benzinfraktion mit verbesserter Oktanzahl und in eine Fraktion folgt, die den Ausgangsalkohol enthält,
   e) eine Hydrierung des Schnitts γ unter Bedingungen zum Erhalt eines Gasöls mit hoher Cetanzahl.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Gesamtheit des Abflusses, der aus Schritt a) stammt, in Schritt b) behandelt wird, und wobei der Schnitt β die Ether umfasst, die im Verlauf von Schritt a) gebildet wurden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, das einen Schritt der Trennung der Ether vom Rest des Abflusses, der aus Schritt a) stammt, umfasst, wobei der von den Ethern befreite Abfluss gemäß Schritt b) behandelt wird, und die Ether mit Schnitt β gemäß Schritt d) behandelt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Gesamtheit der Ether, die Schnitt β umfasst, im Verlauf von Schritt d) gecrackt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Oligomerisation mit einem Druck im Bereich zwischen 0,2 und 10 MPa, einem Verhältnis der Durchflussgeschwindigkeit der Beschickung zum Katalysatorvolumen im Bereich zwischen 0,05 und 50 l/l/h und einer Temperatur im Bereich zwischen 15°C und 300°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Oligomerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, der mindestens ein Metall der Gruppe VIB des Periodensystems der Elemente umfasst.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Veretherung mit einem Druck im Bereich zwischen 0,2 und 10 MPa, einem Verhältnis der Durchflussgeschwindigkeit der Beschickung zum Katalysatorvolumen im Bereich zwischen 0,05 und 50 l/l/h und einer Temperatur im Bereich zwischen 15° und 300°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das einen Schritt umfasst, bei dem mindesten ein Teil der stickstoffhaltigen oder basischen Verunreinigungen entfernt wird, die in der Ausgangskohlenwasserstoffbeschickung enthalten sind.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ausgangskohlenwasserstoffbeschickung aus einem Verfahren zum katalytischen Cracken, zum katalytischen Reformieren oder zur Dehydrierung von Paraffinen stammt.

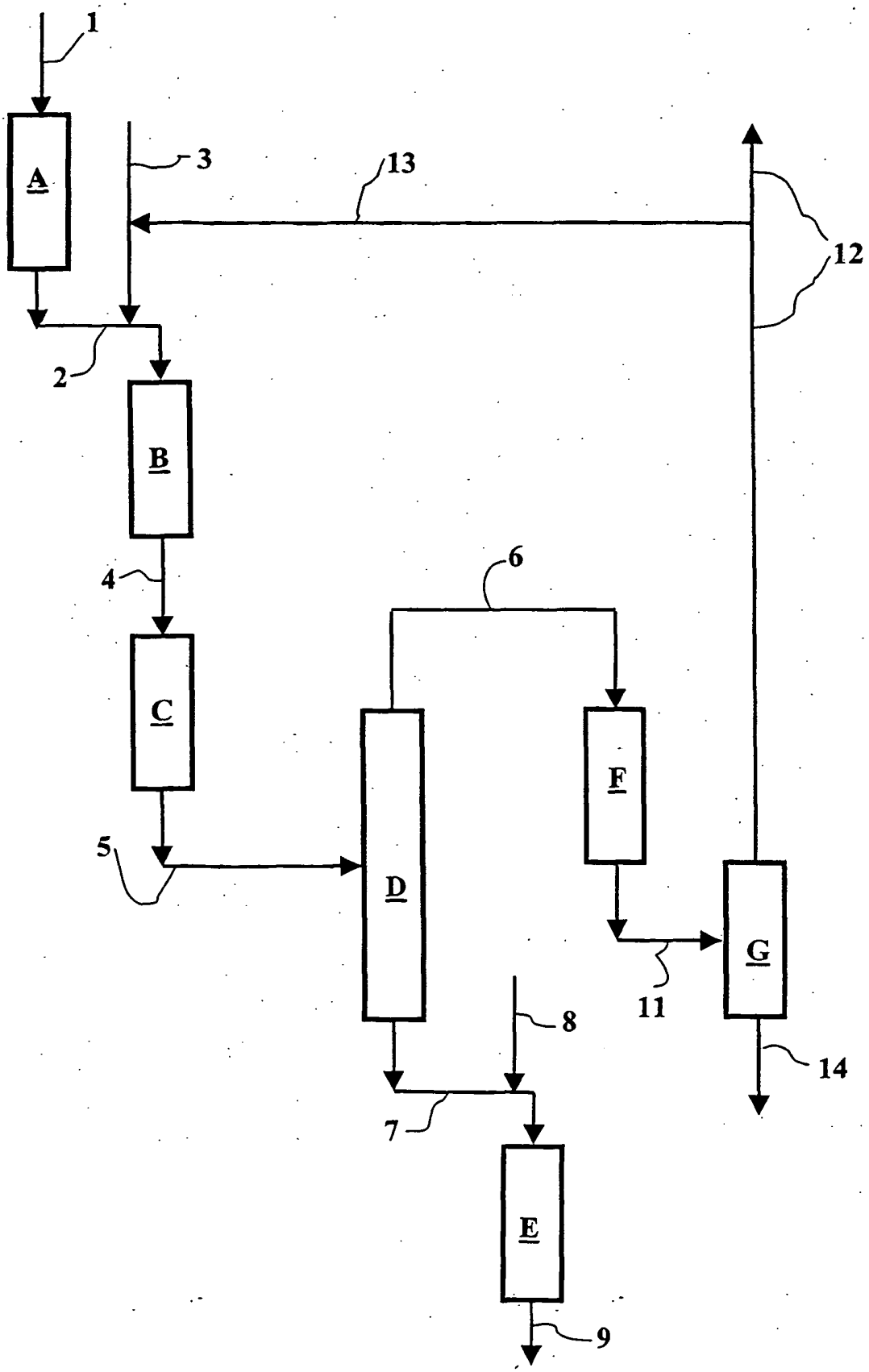

1
A
3
13
12
2
B
4
6
C
F
5
D
G
11
8
14
7
E
9

FIG.2

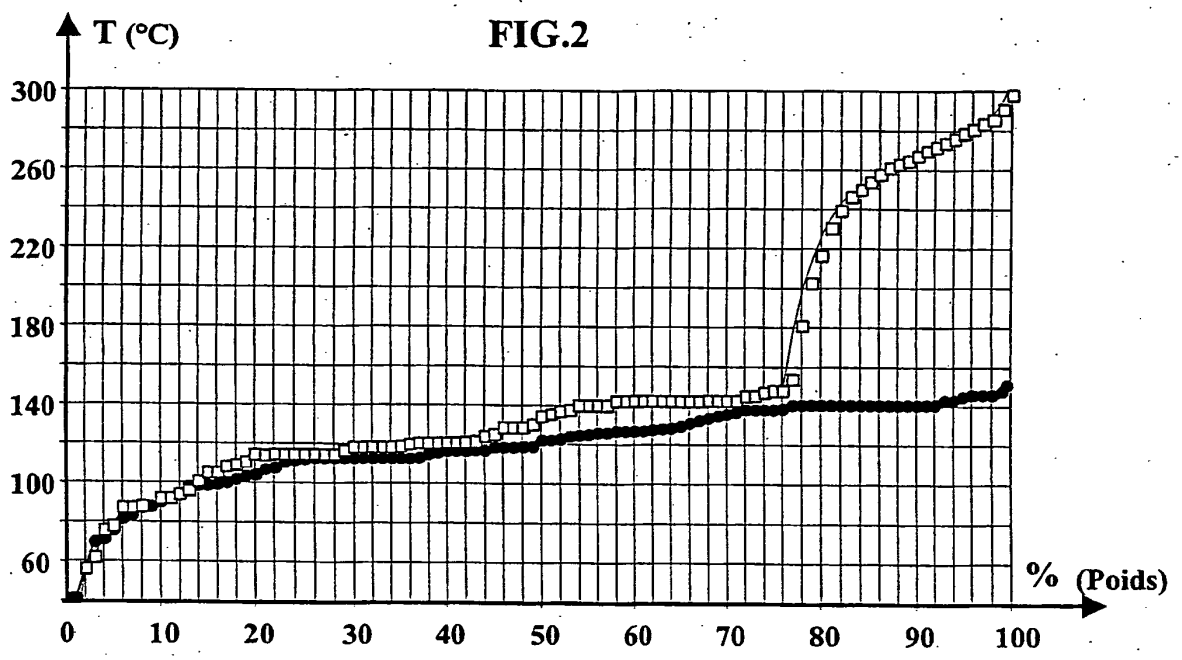
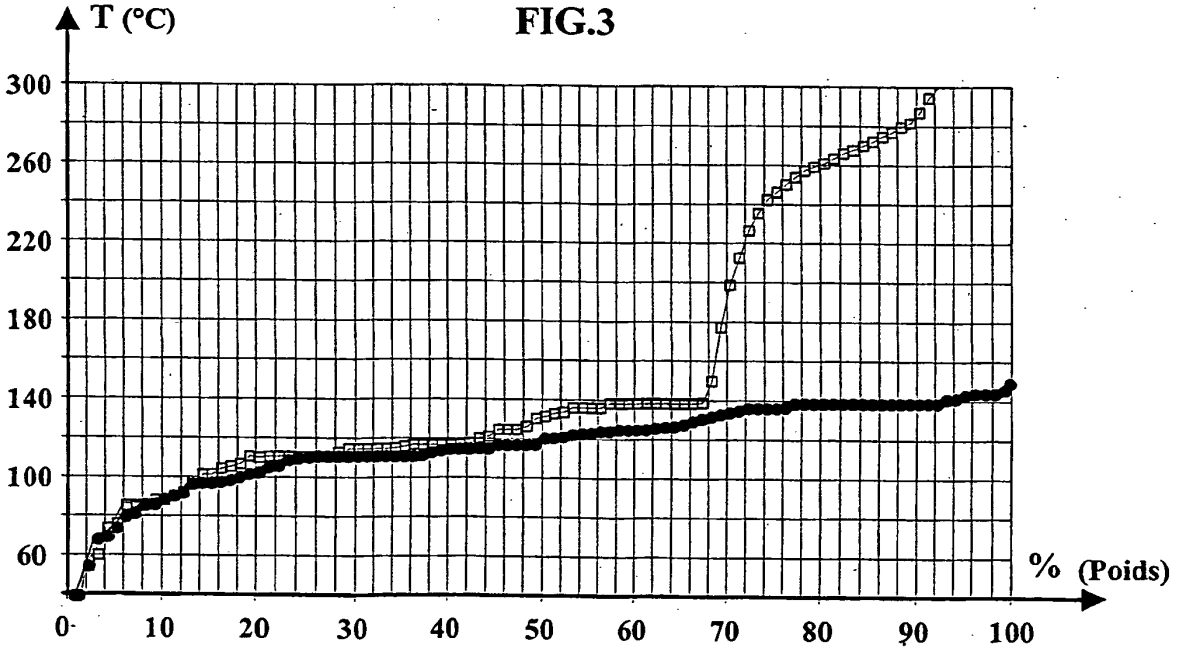

T (°C)
300
260
220
180
140
100
60
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
% (Poids)

FIG.3


T (°C)
300
260
220
180
140
100
60
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
% (Poids)

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

- EP 0714871 A **[0003]**
- US 4956518 A **[0003]**
- US 5633416 A **[0003]**
- EP 0451989 A **[0003]**
- EP 0734766 A **[0003]**
- US 4456779 A **[0003]**
- US 4211640 A **[0003]**
- US 5382705 A **[0003]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **J.C. Guibet.** Carburants et Moteurs. Editions Technip, 1987, vol. 1 **[0002]**